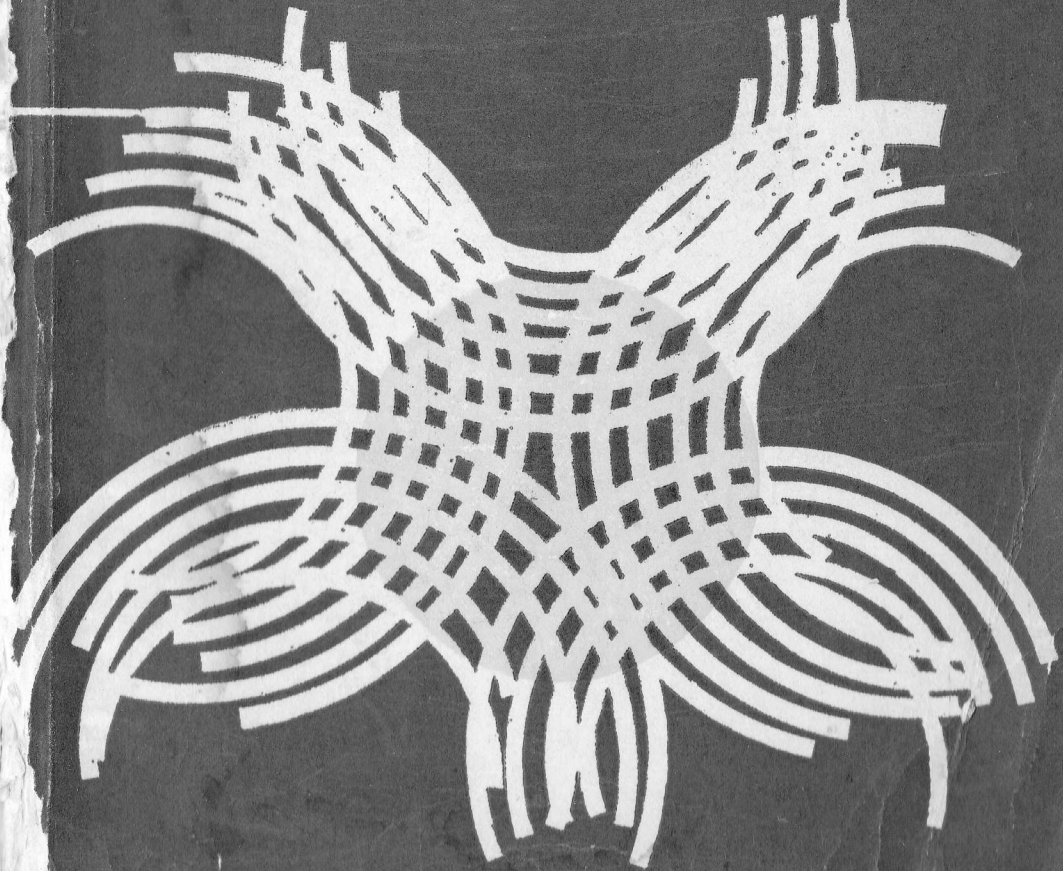
SAVEL IFRIM

CHIMIA LÎNII



CUPRINSUL

Pag.

Introducere 8

Partea I

FIZICO-CHIMISMUL FIBREI DE LÎNĂ

Capitolul I. **Morfologia fibrei de lînă** 11

1.1. Aspecte biologice privind formarea fibrei de lînă 11
1.1.1. Considerații generale 11
1.1.2. Geneza fibrei de lînă 12
1.1.3. Procesul de cheratinizare 16
1.1.4. Formarea cimentului intercelular 17
1.2. Structura histologică a fibrei de lînă 18
1.2.1. Stratul cuticular 18
1.2.1.1. Epicuticula 21
1.2.1.2. Endocuticula și exocuticula 22
1.2.1.3. Membrana celulară 23
1.2.1.4. Clasificarea solzilor 25
1.2.2. Stratul cortical 28
1.2.2.1. Structura bilaterală a cortexului 28
1.2.2.2. Distribuția celulelor corticale 33
1.2.2.3. Structura fibrilară a lînii 35
1.2.3. Stratul medular 37
1.3. Structura bifazică a fibrei de lînă 39
1.4. Însoțitorii fibrei de lînă 40
Bibliografie 42

Capitolul II. **Compoziția și structura chimică a lînii**

2.1. Generalități 46
2.2. Compoziția elementară a cheratinei 47

Pag.

2.3. Structura chimică a cheratinei 48
2.3.1. Structura amino-acizilor 49
2.3.2. Proprietăți fizico-chimice ale acizilor aminici 50
2.3.3. Clasificarea α-amino-acizilor 54
2.3.4. Descrierea unor acizi aminici mai importanți 57
2.3.5. Teorii asupra structurii chimice a proteinelor 59
2.4. Stereochimia cheratinei 64
2.4.1. Aspecte generale 64
2.4.2. Structura tridimensională a cheratinei 66
2.4.3. Structura α-cheratinei 67
2.4.4. Structura β-cheratinei 69
Bibliografie 72

Capitolul III. **Proprietăți generale ale fibrei de lînă**

3.1. Proprietăți mecanice ale fibrei de lînă 75
3.2. Proprietăți fizice ale fibrei de lînă 79
3.3. Proprietăți chimice ale fibrei de lînă 84
3.3.1. Reactivitatea macromoleculei de cheratină 84
3.3.2. Caracterul amfoter al cheratinei 87
3.3.3. Curbe de titrare ale cheratinei 89
Bibliografie 92

Capitolul IV. **Reactivi chimici pentru lînă**

4.1. Modificări apărute în fibra de lînă în timpul tratamentelor industriale 94
4.2. Rolul reactivilor chimici în studiul lînii 95
4.3. Descrierea unor reactivi chimici pentru lînă 97
4.3.1. Reactivi alcalini 97
4.3.2. Reactivi acizi 101
4.3.3. Reactivi reducători 102
4.3.4. Reactivi oxidanți 106
Bibliografie 109

Partea a II-a

ACȚIUNEA UNOR AGENȚI FIZICI ASUPRA LÎNII

Capitolul V. **Influența luminii și radiațiilor**

5.1. Acțiunea luminii solare 112
5.1.1. Acțiuni fotochimice 112
5.1.2. Efectul de fotoalbire 114
5.1.3. Efectele luminii asupra vîrfului fibrei 116
5.2. Acțiunea radiațiilor ultraviolete 117

Pag.

5.2.1. Modificări fizice 117
5.2.2. Modificări chimice 119
5.2.3. Procesul de îngălbenire 120
5.3. Posibilități de evitare a îngălbenirii 123
5.4. Acțiunea radioizotopilor asupra lînii 126
Bibliografie 129

Capitolul VI. **Acțiunea căldurii asupra lînii**

6.1. Modificări fizico-mecanice 132
6.2. Modificări histologice 136
6.3. Modificări chimice 138
6.4. Procesul de îngălbenire termică 142
6.5. Termodistrucția lînii 144
6.5.1. Aspecte generale privind comportarea lînii la distrucția termică 145
6.5.2. Comportarea fibrei de lînă la distrucția termică în comparație cu alte fibre textile 148
Bibliografie 154

Partea a III-a

ACȚIUNEA AGENȚILOR CHIMICI ASUPRA LÎNII

Capitolul VII. **Comportarea lînii în prezența apei**

7.1. Aspecte privind absorbția apei de către lînă 157
7.2. Acțiunea apei asupra proprietăților fizico-mecanice ale fibrei de lînă 160
7.3. Modificări chimice ale cheratinei sub influența apei 162
7.4. Fixarea lînii 164
Bibliografie 168

Capitolul VIII. **Acțiunea acizilor asupra lînii**

8.1. Aspecte generale privind interacțiunea acid-lînă 170
8.2. Schimbări fizico-mecanice ale lînii tratată în mediu acid 172
8.3. Modificări chimice ale lînii tratată în mediu acid 174
8.4. Procesul de carbonizare 182
8.4.1. Modificări chimice ale cheratinei în operația de carbonizare . 183
8.4.2. Operația de carbonizare 185
Bibliografie 188

Capitolul IX. **Acțiunea agenților bazici asupra lînii**

9.1. Schimbări fizico-mcanice 191
9.2. Îngălbenirea lînii tratată în mediu alcalin 196

Pag.

9.3. Modificări chimice 200
9.3.1. Reacţii ale cheratinei în mediu alcalin 201
9.3.2. Influenţa carbonatului de sodiu 209
9.3.3. Influenţa hidroxizilor alcalini 212
9.4. Aspecte generale privind spălarea lînii 214
9.5. Consideraţii asupra piuării 217
Bibliografie 219

Capitolul X. **Acţiunea agenţilor oxidanţi asupra lînii**

10.1. Acţiunea apei oxigenate 222
10.2. Acţiunea halogenilor şi a unor derivaţi ai lor 224
10.3. Acţiunea peracizilor anorganici 231
10.4. Acţiunea peracizilor organici 235
10.5. Acţiunea unor săruri minerale 237
10.6. Aspecte privind albirea oxidativă a lînii 241
Bibliografie 243

Capitolul XI. **Acţiunea agenţilor reducători asupra lînii**

11.1. Acţiunea agenţilor reducători anorganici 246
11.2. Acţiunea agenţilor reducători organici 253
11.3. Reacţii caracteristice ale cheratinei reduse 257
11.4. Albirea reductivă a lînii 260
Bibliografie 261

Capitolul XII. **Acţiunea substanţelor organice asupra lînii**

12.1. Acţiunea hidrocarburilor şi a derivaţilor halogenaţi . . . 263
12.2. Acţiunea compuşilor organici oxigenaţi 267
12.2.1. Acţiunea derivaţilor hidroxilici 267
12.2.2. Acţiunea derivaţilor carbonilici 269
12.2.3. Acţiunea acizilor organici şi a unor derivaţi funcţionali ai acizilor organici 275
12.3. Acţiunea compuşilor organici cu azot 278
12.3.1. Acţiunea aminelor 278
12.3.2. Acţiunea amidelor 280
12.3.3. Acţiunea nitrililor 282
Bibliografie 284

Capitolul XIII. **Interacţiunea lînii cu substanţe macromoleculare**

13.1. Aspecte generale 287
13.2. Depuneri de polimeri sintetici pe fibra de lînă 288
13.2.1. Depuneri de polimeri carbocatenari 288
13.2.2. Depuneri de polimeri heterocatenari 291
13.3. Formarea polimerilor prin procese interfaciale 292
13.3.1. Polimerizarea interfacială 292

Pag.

13.3.2. Policondensarea interfacială 297
13.3.2.1. Formarea de poliamide 299
13.3.2.2. Formarea altor produşi de policondensare interfacială . 301
13.4. Obţinerea de polimeri grefaţi pe cheratină 304
13.4.1 Consideraţii generale 304
13.4.2 Grefarea de polimeri vinilici 305
13.4.3. Grefarea altor categorii de polimeri 309
Bibliografie 311

Capitolul XIV. **Formarea de noi legături transversale în cheratină**

14.1. Aspecte generale 314
14.2. Reticulări induse de substanţe anorganice 317
14.2.1. Reticulări prin modificarea legăturilor transversale existente . 317
14.2.2. Reticulări prin participarea moleculelor anorganice în componenţa legăturilor transversale 321
14.3. Reticulări cu derivaţi halogenaţi 323
14.4. Reticulări cu derivaţi carbonilici 327
14.4.1. Reticulări cu aldehide 328
14.4.2. Reticulări cu chinone 334
14.5. Reticulări cu alte grupe de substanţe 335
Bibliografie 339

INTRODUCERE

Lîna este o materie primă de importanță majoră pentru industria textilă. Această importanță este determinată de proprietățile specifice ale fibrei de lînă ca : elasticitate ridicată, tușeu plăcut, vopsire ușoară și stabilă, higroscopicitate, rezistență la purtare, finețe, izolare termică, comportare deosebită la umiditate etc. Fibra de lînă prezintă și unele neajunsuri ca supracontracția și rezistența scăzută la agenți alcalini. Proprietățile lînii de a se împîsli constituie de asemenea un neajuns ; în operația de piuare însă această proprietate este favorabilă.

Finisarea chimică a materialelor și articolelor din lînă urmărește ameliorarea sau îndepărtarea neajunsurilor menționate. Pentru realizarea acestui scop se impune cunoașterea profund științifică a structurii chimice a cheratinei, a structurii histologice și morfologice a fibrei de lînă, precum și a comportării acesteia față de diferiți reactivi chimici. În acest cadru este concepută și lucrarea de față.

Din punct de vedere cantitativ, lîna are o pondere relativ mică în industria textilă. Producția mondială de lînă a ajuns în anul 1970 la circa 1,6 milioane tone, reprezentînd aproximativ 7% din producția totală de fibre textile. În următorii ani această producție a crescut ; în anul 1975 ea s-a cifrat la 2,481 milioane tone, iar în 1976 la 2,455 milioane tone. Avînd în vedere faptul că după anul 1970 producția de fibre sintetice a crescut, se poate aprecia că ponderea lînii, ca materie primă pentru industria textilă, a rămas relativ scăzută.

Creșterea demografică și creșterea nivelului de viață în societatea modernă, impun o sporire continuă a producției de fibre textile. Necesarul de fibre poate fi completat în special prin creșterea producției de fibre sintetice și fibre celulozice. Sporirea producției

acestor categorii de fibre se lovește însă de unele inconveniente importante. Astfel, creșterea suprafețelor destinate cultivării bumbacului conduce la diminuarea suprafețelor necesare culturilor agroalimentare. Necesarul de alimente însă este în continuă creștere încît nu se pot mări suprafețele destinate culturii bumbacului, ci dimpotrivă vor fi diminuate în favoarea agriculturii. Obținerea fibrelor celulozice din alte materii prime naturale, nu poate fi extinsă pe măsura necesităților, deoarece implică multiple aspecte, inclusiv cele legate de poluare. Creșterea producției de fibre sintetice implică de asemenea aspecte dificile legate de poluarea mediului, iar materia primă necesară este limitată.

Desigur că necesarul de fibre textile nu poate fi realizat prin creșterea producției de lînă, dar nici nu trebuie neglijată această posibilitate. Avînd în vedere proprietățile deosebite ale fibrei de lînă, este chiar indicată sporirea producției în această materie primă. Creșterea producției de lînă este avantajoasă și prin alte aspecte, care apar în mod implicit și sînt de mare importanță economică. Dintre aceste avantaje trebuiesc menționate : creșterea cantității de proteine alimentare de înaltă valoare nutritivă și creșterea producției de piele și blănuri. Un guler sau o căciulă de astrahan, nu sînt cu nimic inferioare unui guler sau unei căciuli de vulpe polară.

Ținînd cont și de faptul că sporirea producției de lînă nu contribuie la poluare și avînd în vedere multiplele avantaje care apar concomitent cu creșterea acestei producții, se impune intensificarea cercetărilor zootehnice privind ameliorarea raselor de oi pentru lînă fină. Concomitent, se cere ca nutriția ovinelor să se facă în mod științific, producția de lînă fiind puternic influențată de îngrijirea animalelor.

Condiții pentru creșterea numărului de ovine există în marea majoritate a țărilor de pe globul pămîntesc. Astfel de condiții sînt deosebit de favorabile în Republica Socialistă România.

Creșterea producției de materii prime pentru industria textilă constituie una din sarcinile principale și permanente trasate de către conducerea superioară de Partid și de Stat specialiștilor din acest sector.

În acest cadru, în țara noastră se cer eforturi sporite care să ducă la creșterea numărului de oi cu lînă fină și înlocuirea treptată a acelora cu lînă grosieră.

Totodată se cere intensificarea cercetărilor privind prelucrarea superioară, fizico-mecanică și chimică a fibrei de lînă, în scopul înlăturării caracteristicilor de nedorit ale acestei fibre. Materialul

prezentat în această carte constituie un ajutor pentru efectuarea cercetărilor în această direcție.

Trebuie avut în vedere faptul că oricît de largă ar fi gama de fibre sintetice cu proprietăți superioare, proprietățile fibrei de lînă nu pot fi ușor egalate. Pînă în prezent nu se cunosc fibre sintetice, care să fie superioare din toate punctele de vedere fibrei de lînă. De asemenea, lîna este de neînlocuit din o serie de articole textile și confecții. Aceste considerații justifică părerea după care fibra de lînă constituie o materie primă deosebit de valoroasă, căreia trebuie să i se acorde mai multă atenție.

Partea I

FIZICO — CHIMISMUL FIBREI DE LÎNĂ

Capitolul I

MORFOLOGIA FIBREI DE LÎNĂ

Morfologia lînii se ocupă cu studiul formei exterioare și al componentelor care alcătuiesc fibra. Morfologia se ocupă cu studiul acestor componente în corelație cu organele biologice și fenomenele care determină apariția și dezvoltarea fibrei de lînă.

1.1. ASPECTE BIOLOGICE PRIVIND FORMAREA FIBREI DE LÎNĂ

1.1.1. CONSIDERAȚII GENERALE

Fibra de lînă este un produs biologic, celular, foarte complex, de natură proteică. Cunoașterea structurii morfologice, a straturilor arhitecturale componente ale fibrei, prezintă un interes teoretic și practic deosebit, ceea ce a determinat apariția unui număr mare de cercetări în acest domeniu [1.1]. Acest interes se explică prin aceea că proprietățile fizico-mecanice ale fibrei, rezistența la agenți chimici, comportarea sa în procesele de finisare, sînt puternic influențate de forma, structura și compoziția diferitelor elemente morfologice, care constituie fibra.

Studiile privind arhitectura fibrei de lînă și proprietățile ei fizico-chimice, au fost favorizate de metodele moderne de investigație cum sînt : microscopia optică, roentgenografia, microscopia electronică, microscopia optică în contrast de fază, cromatografia,

tehnica radioizotopilor, folosirea enzimelor, fragmentarea și separarea unor fracțiuni ale fibrei și altele.

O fibră întreagă de lînă se compune din două părți : rădăcina și tulpina. Rădăcina este partea care se găsește sub epidermă, formată din celule vii, care printr-un proces de cheratinizare progresivă se diferențiază și apropiindu-se de suprafața pielii, mor, transformîndu-se într-o materie cornoasă, cheratinică. Tulpina este partea exterioară a fibrei, care manifestă proprietăți mecanice, fizice și chimice particulare. Aceste proprietăți fac ca fibra de lînă să fie un material textil de o deosebită valoare. Tulpina constituie fibra de lînă propriu zisă și numai această parte din fibra întreagă posedă proprietățile caracteristice materiei prime textile.

1.1.2. GENEZA FIBREI DE LÎNĂ

Formarea fibrei de lînă începe încă din faza prenatală a animalului. Acest proces biologic este complex și în evoluția sa un rol important revine foliculilor piloși, care constituie sediul de formare și dezvoltare al fibrei.

Prin folicul pilos se înțelege o formațiune anatomică de dimensiuni foarte mici, în formă de săculeț, care ia naștere din stratul bazal al epidermei, în faza embrionară a speciei zoologice. Stadiul inițial al formării foliculului pilos (folicul primar) este reprezentat în figura 1. Formarea foliculului primar începe după o perioadă de circa 60 zile de gestație.

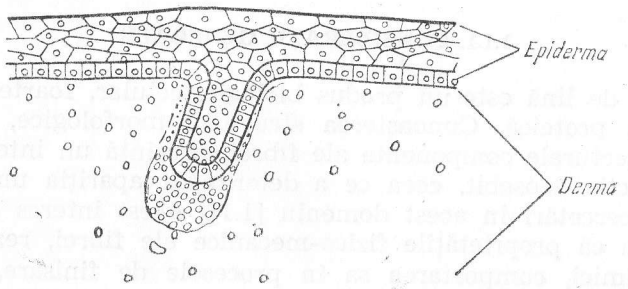


Fig. 1. Formarea foliculului pilos : stadiul inițial.

La partea inferioară a foliculului pilos, orientată înspre dermă, se găsesc unele celule ale pielii care alcătuiesc papilele și care au proprietatea de a hrăni o mică umflătură, numită bulb. Bulbul este

format din celule vii prin a căror multiplicare se formează materialul proteic din care va genera fibra de lînă [1.2].

Din punct de vedere anatomic papilele sînt proeminențe reduse ale dermei, vascularizate, care se găsesc la baza foliculilor piloși, lîngă bulbul pe care îl alimentează.

Prin dezvoltarea sa favorizată de papile, foliculul pilos se prelungește înspre exteriorul pielii, formînd un tub capilar numit teacă exterioară, căptușit de o peliculă tubulară, care constituie teaca interioară. În acest folicul pilos se formează fibra de lînă, el jucînd rol de protecție și totodată de matriță a fibrei.

După alte 14—20 zile de la începutul formării foliculului primar, numit și folicul central, începe formarea așa-numitului folicul secundar, care este dispus în imediata apropiere a foliculului primar. Foliculul secundar conține formațiuni anatomice accesorii foliculului primar, cum sînt : mușchiul pulsatil, glanda sebacee și glanda sudoripară, fiecare avînd anumit rol în formarea fibrei de lînă. Aceste formațiuni se dezvoltă pe de o parte din celulele stratului bazal al epidermei, ca și foliculul primar, formînd folicul secundar original și pe de altă parte prin ramificarea foliculului primar, formînd folicul secundar derivat.

Mușchiul pulsatil se formează concomitent cu dezvoltarea ulterioară a foliculului pilos și este orientat în aceeași direcție cu el. Acest mușchi are proprietăți de contracție. Rolul său este de a favoriza trecerea materialului proteic generat în bulb, prin foliculul pilos, înspre exteriorul acestuia, adică spre epidermă.

Glanda sebacee este o altă formațiune anatomică care are forma de ciorchine și este așezată înspre partea superioară a foliculului pilos. Celulele acestei glande secretă o substanță cu aspect grăsos numită sebum. Secreția glandei sebacee unge fibra înainte de ieșirea ei din foliculul pilos și se răspîndește și pe pielea animalului.

De-a lungul foliculului pilos se găsește și glanda sudoripară. Această glandă are forma unui tub cu partea inferioară orientată spre bulb, iar partea superioară se termină printr-un orificiu la suprafața pielii. Prin glandele sudoripare se elimină apă, săruri minerale, uree etc. În figura 2 se prezintă poziția mușchiului pulsatil, al glandelor și papilei față de foliculul pilos, fiind o fază intermediară în formarea foliculului pilos.

Prin diviziunea celulelor din bulb, celule vii, se formează o rezervă de material proteic, care pătrunde în foliculul pilos și avansează înspre orificiul acestuia, deci înspre suprafața pielii. Pe măsură ce pătrund în folicul, celulele vii mor, avînd loc un proces de cheratinizare și formare a fibrei de lînă. Acest fenomen începe să aibă loc după 98—99 zile de gestație. Deci fibra de lînă își are

rădăcina în bulb, într-un strat de celule vii. Inițial, forma fibrei fiind conică, procesul de pătrundere înspre exterior este mult favorizat [1.3]. În figura 3 se reprezintă ultimul stadiu din forma-

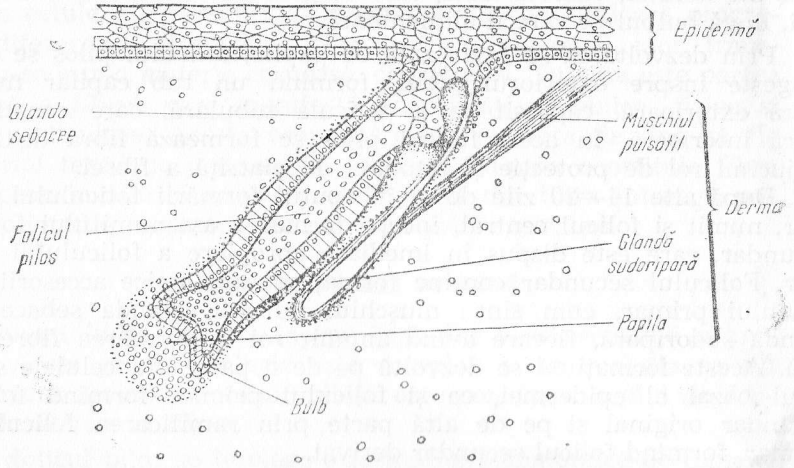


Fig. 2. Fază intermediară a formării foliculului pilos.

rea foliculului pilos și începutul formării fibrei de lînă. După aproximativ 133 zile de gestație, fibra de lînă este ieșită din foliculul primar.

Foliculii piloși sînt răspîndiți pe întreaga suprafață a pielii animalului și desimea lor determină cantitatea de lînă care poate fi recoltată. Activitatea foliculului privind formarea fibrei începe în faza prenatală și continuă după naștere, în tot cursul vieții animalului. În activitatea foliculilor piloși apar și perioade de repaus, care coincid cu perioadele de năpîrlire a animalului. În perioada de năpîrlire apar discontinuități în formarea fibrelor. În cazul oilor de rase superioare și bine îngrijite, perioadele de repaus folicular sînt deosebit de scurte, încît procesul de creștere a lînii este continuu. Reprezentarea schematică a unui folicul pilos și a formării fibrei de lînă este dată în figura 4.

Viteza de creștere a fibrelor de lînă depinde de hrana administrată animalului; hrana bogată în proteine și sulf, favorizează creșterea lînii. Bolile încetinesc creșterea fibrelor cheratinice. Grosimea fibrei de lînă depinde de foliculul pilos. La oile de rasă superioară aceasta este mai subțire; cînd diametrul foliculului este mare, lîna rezultată este grosieră și de calitate inferioară [1.4]. O astfel de lînă grosieră se întîlnește la oile turcane.

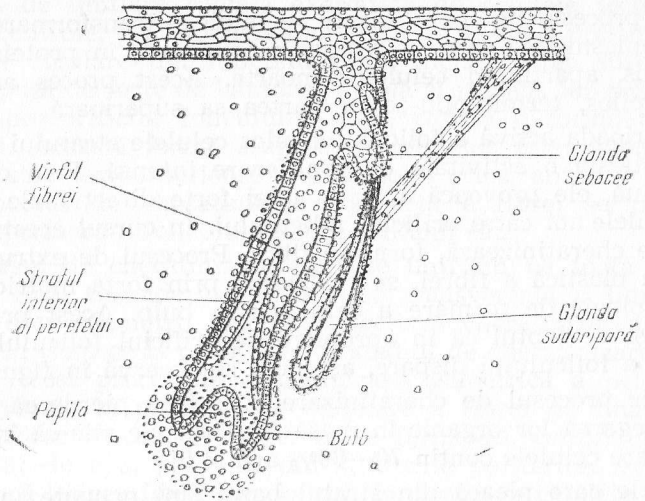


Fig. 3. **Ultimul stadiu** de formare a foliculului pilos **și începutul** formării fibrei de lînă.

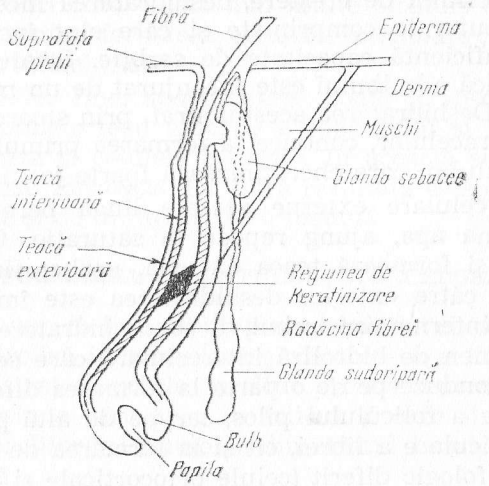


Fig. 4. Foliculul pilos și formarea fibrei.

1.1.3. PROCESUL DE CHERATINIZARE

Prin procesul de cheratinizare se înțelege transformarea proteinelor citoplasmatice care se găsesc în celule vii, în proteine cu aspect fibros, aparținînd celulelor moarte. Acest proces are loc în foliculul pilos, terminîndu-se în partea sa superioară.

În perioada activă a foliculului pilos celulele stratului bazal din bulb manifestă o activitate de proliferare intensă. Prin diviziunea lor continuă, ele provoacă apariția unei forțe direcționale care împinge celulele noi către orificiul foliculului. În cursul acestui traiect celulele se cheratinizează, formînd fibra. Procesul de extruziune, de deformare plastică a fibrei, se realizează prin forța motrice a procesului biologic de formare a celulelor în bulb. Acest proces este favorizat și de faptul că în apropiere de orificiul foliculului, teaca interioară a foliculului dispare, așa cum se observă în figura 4.

Practic procesul de cheratinizare constă în pierderea apei din celule și legarea lor organic în masă fibroasă. Se știe că înainte de cheratinizare celulele conțin 70—80% apă [1.5].

Celulele care pleacă din stratul bazal sînt grupate în straturi concentrice succesive și supuse la forțe de compresiune care cresc pe măsura progresării lor în bulb. Deshidratarea unui strat celular nu se poate face decît prin intermediul altui strat celular, vecin. Sub efectul presiunii de creștere, deshidratarea începe în straturile celulare mai puternic comprimate și care sînt înconjurate de un mediu cu o suficientă capacitate de sorbție. Stratul celular situat în zona periferică a bulbului este înconjurat de un mediu capabil de a absorbi apă. Deshidratarea acestui strat, prin stoarcerea progresivă a lichidului intracelular, conduce la formarea primului strat al tecii interne a foliculului, care cheratinizează foarte jos, în bulb.

Straturile celulare externe așezate lîngă peretele foliculului, neputînd elimina apa, ajung repede la saturație. Celulele acestui strat se umflă și formează teaca externă, necheratinizată a foliculului. Deoarece către exterior deshidratarea este împiedicată, straturile celulare interne vor trebui să se deshidrateze către interior. Apare un fenomen de hidroliză intercelulară care se propagă către centru și care conduce pe de o parte la formarea diferitelor straturi ale tecii interne a foliculului pilos, iar pe de altă parte la morfogeneza tecii cuticulare a fibrei, cît și la formarea de celule corticale cu caracter morfologic diferit (celule ortocorticale și celule paracorticale). Straturile celulare existente în teaca cheratinizată a foliculului, nu pot pierde ușor apa și în consecință deshidratarea lor este întîrziată. Aceste celule fiind umflate, rămîn în stare plastică

și sînt laminate prin propria lor presiune de umflare, cît și prin presiunea de umflare radială exercitată de celulele tecii externe. Celulele centrale, prin umflarea lor exercită și ele o presiune asupra straturilor celulare din foliculul pilos, încît acestea suferă deformația impusă de forțe de laminare axială și radială, iar prin înaintarea lor spre orificiul foliculului pilos, capătă o formă aplatizată, fusiformă. Această formă alungită a celulelor este determinată și de rigiditatea tecii interioare a foliculului pilos, anterior cheratinizată. Procesul de cheratinizare completă a fibrei se petrece în partea superioară a foliculului, spre orificiul său.

Procesul de cheratinizare nu este uniform pe toată suprafața fibrei de lînă. Considerînd o secțiune transversală a fibrei, la un capăt al unui diametru al acestei secțiuni cheratinizarea este mai avansată în timp ce la capătul opus stadiul de cheratinizare este mai întîrziat. Acest proces de cheratinizare asimetrică a periferiei fibrei contribuie la procesul de ondulare a fibrei de lînă. Celulele care se găsesc în centrul fibrei ce se formează, conțin un procent mai ridicat de apă, provenit din straturile periferice. Această apă pleacă după ieșirea fibrei din folicul, formîndu-se celulele medulare, [1.5]. Deshidratarea acestor celule se produce prin evaporare, apa traversînd masa cheratinică a pereților externi care formează fibra. Aceste celule centrale pierd astfel apa, fără apariția unui proces de cheratinizare. Atunci cînd există mai multe straturi concentrice, se creează condiții pentru formarea celulelor medulare ; este cazul fibrelor cu diametrul mai mare.

În cazul fibrelor fine, apa în exces poate fi absorbită în mare parte de către celulele tecii externe a foliculului și în aceste condiții pot cheratiniza și celulele centrale. În această situație celulele medulare nu se mai formează, iar fibra rezultată este o fibră cu diametrul foarte mic și de multe ori fără medulă.

1.1.4. FORMAREA CIMENTULUI INTERCELULAR

Se poate spune că în timpul procesului de cheratinizare apar fenomene de hidroliză intercelulară și de trecere a lichidului intracelular de la un strat de celule, la altul. Aceste fenomene depind de condițiile de presiune care apar în folicul și care sînt determinate de intensitatea proliferării celulelor din stratul bazal, cît și de conținutul lor în apă.

Rezultatele microscopiei electronice arată că hidroliza intercelulară produce solvatarea și dispersarea proteinelor, care au compus nucleul, cu atît mai avansată, cu cît umflarea celulelor este mai ac-

centuată. O cantitate oricare din aceste proteine solubile este antrenată în afara celulelor și formează cu ocazia deshidratării, cimentul intercelular, necheratinic. Această masă proteică necheratinică face legătura organică între diferitele straturi celulare componente ale fibrei, precum și între diferitele formațiuni morfologice care se găsesc în fibra de lînă.

1.2. STRUCTURA HISTOLOGICĂ A FIBREI DE LÎNĂ

Este unanim admis că în componența fibrei de lînă se găsesc trei zone structurale principale sau trei straturi celulare, distincte între ele. Aceste straturi sînt următoarele :

— stratul cuticular sau cuticula, care se găsește la suprafața fibrei și are un aspect exterior solzos, caracteristic ;

— stratul cortical sau cortexul, este partea care constituie corpul propriu-zis al fibrei de lînă ;

— stratul medular sau medula, se găsește în interiorul fibrei sau, în cazul fibrelor fine, poate lipsi.

1.2.1. STRATUL CUTICULAR

Stratul cuticular sau cuticula constituie o teacă protectoare a cortexului de care este strîns legată. Acest strat înconjoară fibra pe întreaga sa lungime și este alcătuit în general dintr-un singur strat de celule aplatizate, lipsite de nucleu. Formarea acestor celule variază funcție de rasa animalului și condițiile de întreținere ale acestuia. Cele mai multe dintre celulele cuticulei sînt constituite din fibrile fasciculare, unite între ele prin material proteic neorganizat, numit material de cimentare. Aspectul exterior al stratului de solz este prezentat în figura 5.

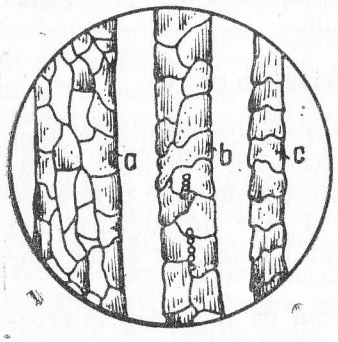


Fig. 5. Aspectul exterior al stratului solzos.

Studiile efectuate cu ajutorul microscopului optic arată că celulele solzoase ale lînii nu sînt omogene, ci constau din părți mai puțin ordonate, spații goale, bastonașe, pori, umflături, fisuri longitudinale, pachete de formă micelară etc. [1.6].

Celulele cuticulare se suprapun parțial una peste alta, asemănător țiglelor de pe un acoperiș, formînd un înveliș cu aspect solzos pe suprafața fibrei. Solzii se suprapun pe aproximativ 2/3 din lungimea lor.

Grosimea stratului solzos este cuprinsă între 0,5 și 2 μ; se apreciază că acest strat reprezintă 2—10% din greutatea fibrei [1.8]. Lungimea solzilor este de 35 la 38 μ, lățimea lor variază între 27 și 32 μ, iar grosimea este între 0,5 și 1 μ. Numărul solzilor necesari pentru a înconjura o fibră depinde de diametrul acesteia cît și de dimensiunile fiecărui solz [1.2]. Solzii se pot îndepărta pe cale mecanică și parțial pe cale biochimică.

Dacă animalul se îmbolnăvește sau este rău întreținut, în grosimea lînii apar discontinuități ; pe porțiunile fibrei unde diametrul este mai mic, stratul de solzi lipsește.

După Kassenbeck [1.9] numărul de celule cuticulare sau solzi, în secțiunea dreaptă a fibrei de lînă caracterizată prin structura bilaterală, nu este același pe cele două părți ale cortexului. Partea paracortexului este în general acoperită de două pînă la patru straturi de solzi, iar partea ortocortexului nu este acoperită decît de un singur strat. Din studiul secțiunilor longitudinale reiese că încălcarea solzilor, după axa fibrei, este mult mai pronunțată de partea paracortexului și foarte slabă de partea ortocortexului. Această dispoziție și suprapunere asimetrică a celulelor solzoase, se explică printr-un fenomen de deplasare laterală a celulelor cuticulare încă înainte de cheratinizare. Deplasarea celulelor se poate explica prin existența unei presiuni în foliculul pilos, mai mare de partea ortocortexului, cît și prin faptul că cheratinizarea, după Auber, are loc mai tîrziu de partea paracortexului și mai timpuriu de partea ortocortexului. Întîrzierea cheratinizării de partea paracortexului permite suprapunerea celulelor corticale în mai mare măsură. Și în secțiunile transversale, celulele cuticulare apar totdeauna mai subțiri de partea ortocortexului ; grosimea lor crește treptat cu apropierea lor de paracortex. Această formă deosebită a celulelor cuticulare permite de asemenea presupunerea că în zona de precheratinizare în folicul, celulele sînt supuse la forțe de laminare axiale și radiale neegale, generate de presiunea asimetrică care apare în foliculul pilos. Și această ipoteză explică fenomenul deplasării laterale a celulelor cuticulare.

Prin studiile efectuate cu microscopul electronic [1.9] s-a observat la suprafața fibrelor de lînă două tipuri de celule cuticulare : celule a căror suprafață este relativ netedă și celule care prezintă striuri paralele cu axa fibrei și care pleacă de la baza solzilor.

Aceste striuri se opresc înainte de a atinge vîrful solzului. S-a observat de asemenea că solzii netezi sînt situați de preferință de partea paracortexului fibrei și solzii striați de partea ortocortexului. Se remarcă o alternanță a solzilor netezi cu solzi striați, de aceeași parte a fibrei.

După forma lor geometrică, celulele care se găsesc la suprafața fibrelor cheratinice sînt de tip poligonal și de tip dantelat [1.5]. Între aceste două tipuri extreme, există și celule de forme intermediare (celule heterotipe). Celulele cuticulare de tip poligonal aparțin fibrelor al căror cortex este constituit din celule de tip para, în timp ce celulele de tip dantelat, denotă o prezență notabilă de celule cu caracter orto în cortexul fibrei.

În secțiunea transversală se constată că celulele poligonale sînt groase și puțin deformate, iar celulele dantelate sînt puternic subțiate și învelesc cortexul pe o mare parte din periferia sa.

În fibrele cu structură bilaterală, celulele cuticulare sînt de asemenea subțiate de partea ortocortexului și se înrudesc cu tipul dantelat ; de partea paracortexului celulele sînt groase, iar forma lor se apropie de tipul poligonal. Celulele de tip dantelat se găsesc de preferință spre vîrful fibrelor, celulele poligonale și groase în regiunea centrală, iar celule heterotipe la baza fibrelor. Suprapunerea celulelor în sensul axei fibrei, este mai pronunțată în cazul celulelor cuticulare dantelate, decît în cazul celulelor poligonale. Suprapunerea acestor celule este mai puțin pronunțată în fibrele fine decît în fibrele cu diametrul mare.

Lungimea lanțurilor polipeptidice care alcătuiesc materialul proteic din cuticulă este comparabilă cu a lanțurilor din întreaga fibră.

Referitor la compoziția în acizi aminici, cuticula este mai bogată în cistină și mai săracă în lizină [1.10] ; de asemenea hidrolizatul cuticulei are un conținut mai ridicat în glicină și serină [1.7]. Fenomenul de oxidare asupra cistinei are loc aproape exclusiv în cuticula fibrei. Cantitatea de acid cisteic rezultată la oxidarea cuticulei este cu mult mai mare decît cea rezultată la oxidarea fibrei întregi, admițîndu-se că cuticula reprezintă 10% din fibră [1.11]. De asemenea conținutul în arginină și tirozină este mai mic în cuticulă decît în cortex.

Rolul important al cuticulei este de a proteja fibra ; acest rol este asigurat de densitatea mai mare a cuticulei în comparație cu a cortexului. Prezența solzilor prelungește durata de purtare a confecțiilor din lînă.

Studiile detaliate asupra structurii fine a cuticulei au pus în evidență că acest strat este alcătuit din mai multe componente : epicuticula, exocuticula, endocuticula și membrana celulară, așa precum se indică în figura 6.

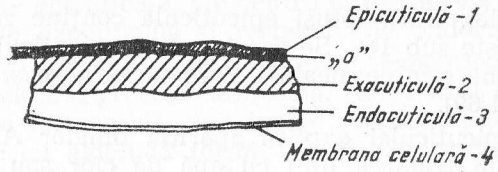


Fig. 6. Structura cuticulei.

1.2.1.1. Epicuticula

Epicuticula constituie o membrană subțire care acoperă solzii fibrei de lînă. Această membrană joacă un rol important referitor la accesul moleculelor de colorant și a reactivilor chimici către cortexul fibrei. Examenul cu microscopul electronic a fracțiunilor din această membrană permite să se constate că ea este netedă și are o grosime cuprinsă între 50 și 250 Å [1.12] ; după alte surse grosimea acestei membrane este de 50—100 Å [1.2]. Problema dacă epicuticula formează o teacă continuă în jurul fibrei întregi, sau dacă ea se limitează la contururile solzilor sau înconjoară complet solzii în mod individual, nu este pe deplin lămurită.

Epicuticula reprezintă 0,1—0,2% din greutatea fibrei [1.8]. Ea este rezistentă la acțiunea bisulfitului de sodiu, a clorului, la acizi, dar este sensibilă la agenți alcalini și la sulfură de sodiu. După rezistența sa chimică și biochimică, Gralén consideră că epicuticula este de natură polizaharidică, în timp ce Elliott și Manoque apreciază că este vorba de un sterol complex, iar Alexander îi atribuie o structură lipidică. Alte cercetări însă demonstrează o structură proteică.

Analizele de acizi aminici efectuate pe cale cromatografică de către Zahn [1.13] arată că compoziția epicuticulei în acești produși diferă mult față de a fibrei întregi. Epicuticula nu conține acid aspartic, este mai săracă în arginină, alanină și treonină, dar este mai bogată în lizină și glicocol decît fibra întreagă. Evident, această compoziție nu poate explica rezistența ei specială la acid hipocloros și nici nu exclude posibilitatea ca această membrană să aibă o compoziție chimică heterogenă. Cercetările efectuate de către Lofts

și Truter au arătat că epicuticula este de natură proteică. În componența ei se găsesc următorii acizi aminici : cistina, glicina, acidul glutamic, serina, valina, alanina, lizina, acidul α-amino-adipic și treonina. Cel puțin 99% din componenții epicuticulei sînt de natură proteică. Lipidele și polizaharidele nu au fost identificate în componența epicuticulei. Dacă totuși epicuticula conține zaharuri, cantitatea acestora este sub 1%. Se consideră că epicuticula are proprietăți de membrană semipermeabilă și prezintă aceeași elasticitate ca fibra întreagă [1.69].

Prezența epicuticulei explică apariția bulelor Allwörden, care se formează prin tratarea lînii cu apă de clor sau apă de brom. Studiind reacția Allwörden, Lindberg descoperă prezența epicuticulei la suprafața solzilor fibrei de lînă. Pe proprietățile epicuticulei de membrană semipermeabilă se sprijină părerile că această membrană influențează pătrunderea moleculelor mai mari în fibră, cum ar fi difuziunea coloranților [1.14]. De altfel, pătrunderea coloranților în fibră este reglată de cuticula întreagă, dar mai ales de epicuticulă.

Fenomenele de difuzie a coloranților prin diferite părți morfologice ale fibrei de lînă sînt mereu studiate [1.15], [1.16], deși relația dintre vopsire și structura fibrei de lînă a fost cercetată încă din anul 1933 de către Speakman [1.17].

Gralén arată că epicuticula influențează și proprietățile de fricțiune ale fibrelor de lînă [1.8].

Deteriorările epicuticulei pot fi puse în evidență prin diferite reacții ca : reacția Pauly, reacția Allwörden și altele.

Zahn și Haselmann consideră că denumirea de epicuticulă poate duce la confuzii [1.18]. Aceste confuzii pot să apară din faptul că toți constituenții cuticulei se denumesc prin cuvinte asemănătoare, care nu diferă decît prin prefixe foarte scurte (epicuticulă, exocuticulă, endocuticulă, subcuticulă).

1.2.1.2. Endocuticula și exocuticula

Existența endocuticulei și exocuticulei a fost admisă pentru prima dată de Mercer și Rees în anul 1946. Ei au presupus că celulele corticale constau din două straturi : un strat exterior, cheratinizat, care este atacat de tripsină, pe care l-au numit stratul K_1 și un strat interior, mult mai stabil, numit K_2. Stratul K_2 este format din rezidii nucleare și rămășițe citoplasmatice, necheratinice, avînd densitatea mai ridicată și rezistent la tripsină [1.9]. Nu

există limită netă de separare între aceste două straturi. Existența acestor straturi celulare a fost dovedită și cu ajutorul microscopului electronic.

În anul 1948 Lindberg și colaboratorii, au admis existența unui al treilea strat foarte subțire, peste straturile K_1 și K_2, căruia i-au dat numele de epicuticulă, iar pentru straturile K_1 și K_2 au introdus denumirea de exocuticulă și respectiv de endocuticulă [1.19].

Cercetată la microscopul electronic, exocuticula prezintă o suprafață netedă și o grosime uniformă. Acest strat este solubilizat de tripsină și de formamidă, dar devine rezistent față de acești agenți după tratare cu aldehidă formică [1.3]. Endocuticula rămasă după tratarea cu enzime, poate rezista la acest tratament mai mult de o săptămînă. Cercetată la microscopul electronic, după îndepărtarea stratului K_1, endocuticula prezintă o suprafață accidentată, plină de cavități și striațiuni paralele. Cavitățile conțin probabil un material granular derivat din produsele de descompunere a nucleelor celulare.

Cercetările lui Zahn și Haselmann [1.20] asupra structurii histologice ale fibrelor animale, au arătat că aceste striațiuni paralele sau cute, apar prin tratarea fibrelor cu formamidă, cînd se îndepărtează exocuticula. Acești cercetători au avansat ipoteza după care, formarea acestor striațiuni paralele poate fi corelată de prezența tonofibrilelor, care leagă solzii între ei, într-un mod asemănător fibrilelor din cortex.

Mercer și Rees au arătat că după îndepărtarea exocuticulei, centrul solzilor își pierde tăria și claritatea. În anul 1950 Millson și Turl au arătat că prin acțiunea reactivilor chimici este atacată mai întîi marginea solzilor, fără a exclude însă acțiunea agenților fizici, care pot deteriora aceste margini, trăgînd concluzia că la marginea solzilor stratul K_1 este probabil mai subțire.

Toate cercetările au pus în evidență că exocuticula este un strat atacat ușor de reactivii chimici, în timp ce endocuticula este una din zonele cuticulei care rezistă în cea mai mare măsură la acțiunea reactivilor cheratinolitici.

1.2.1.3. Membrana celulară

Membrana celulară numită și membrană subcuticulară constituie o zonă intermediară care separă cortexul fibrei de lînă de stratul cuticular. Prezența acestei membrane în structura histologică a fibrei de lînă a fost semnalată de către Reumuth în anul 1937 și de către Harrison în 1938. Independent unul de altul, acești cer-

cetători au ajuns la concluzia că între celulele solzoase și stratul cortical al fibrelor de lînă se găsește o membrană continuă numită de către Reumuth subcuticulă. Existența acestei membrane a fost susținută și de către Lehman [1.21], Mercer [1.22] și alții. Elöd și Zahn au obținut un preparat chimic al subcuticulei, pe care l-au numit membrană intermediară. La microscopul electronic preparatul dădea aceeași imagine ca și preparatul lui Lehmaun, obținut prin tratarea fibrelor de lînă cu aldehidă formică la 140°C, cînd se dizolvă celulele corticale și stratul solzos. În acest preparat s-a pus în evidență prezența unei membrane foarte fine. Zahn a izolat această membrană și pe cale fermentativă [1.23]. Prezența membranei subcuticulare a fost pusă în evidență de Zahn și Haselmann și în părul de cal [1.12].

Alexander și Earland au izolat membrana subcuticulară din fibra de lînă, prin oxidarea acesteia cu acid peracetic de 1,6% și tratarea ulterioară cu hidroxid de amoniu diluat. Acest rezultat a fost însă contestat de unii autori (Gralén, Lagermalm), dar susținut de alții (Mercer). Prin observații microscopice atît Alexander și Earland [1.24], cît și Zahn și Haselmann [1.18] au arătat că membrana subcuticulară este dispusă între celulele corticale și stratul solzos.

Deși în literatură, problema existenței membranei celulare a fost multă vreme controversată, existența ei nu poate fi pusă la îndoială. Asupra acestei membrane s-au obținut și fotografii la microscopul electronic [1.25]. Grosimea membranei subcuticulare este de 0.3 μ [1.26] sau chiar mai subțire. S-a constatat că membrana subcuticulară are o structură foarte densă și este formată din celule, care din punct de vedere morfologic sînt asemănătoare formei fuziforme. Această membrană se caracterizează printr-o stabilitate chimică deosebită, încît poate fi separată tratînd lîna cu o soluție de hidroxid de sodiu, care dizolvă celulele cortexului și ale stratului de solzi.

Alexander și Earland [1.24] arată că membrana subcuticulară conține toți acizii aminici ai lînii inițiale. Ei nu constată nici o scădere a conținutului în azot. Membrana intermediară este însă mai bogată în cistină și conține mai puțină tirozină, decît restul fibrei. Rezistența chimică și insolubilitatea membranei, se pot datora unei structuri de β-cheratină, care permite stabilirea unui număr mai mare de legături de hidrogen intermoleculare. Prin faptul că membrana subcuticulară este insolubilă în cupru-etilen-diamină și în soluție concentrată de bromură de litiu, a condus pe Alexander și Earland la presupunerea existenței în structura ei chimică a unor

punți covalente suplimentare, cum sînt punțile eterice. Această membrană este mai rezistentă și din punct de vedere mecanic și poate fi considerată ca un înveliș de protecție, care înconjoară partea principală a fibrei de lînă — cortexul.

Dintre toate componentele histologice ale fibrei de lînă membrana subcuticulară este cea mai greu solubilă.

1.2.1.4. Clasificarea solzilor

Este bine cunoscut că stratul cuticular al fibrei de lînă are un aspect exterior solzos, deosebit de caracteristic, ceea ce face ca dintr-un amestec de fibre diferite, fibra de lînă să se deosebească ușor.

Observarea atentă a solzilor de pe fibrele cheratinice duce la constatarea că forma, dimensiunile și modul de aranjare a acestora nu sînt identice. Astfel există diferențe referitoare la aspectul solzos, între lîna fină și cașmir, sau între lîna de finețe mijlocie și mohair.

O primă clasificare a solzilor a fos făcută de Bergen și Kraus [1.2], luînd drept criteriu de clasificare modul în care solzii înfășoară fibra de lînă. După această clasificare se disting trei tipuri de solzi: solzi care acopăr fibra ca o ghirlandă sau ca o coroană (tip coronal), solzi de tip coronal reticular și solzi de tip coronal neregulat.

În cazul primului tip de solzi, vîrful unui solz se suprapune peste baza altuia ; acest tip se găsește pe fibrele merinos al căror diametru nu depășește 20 μ. Solzii din al doilea tip se disting prin proprietatea lor de a înfășura fibra diagonal, formînd niște dungi paralele cu axa fibrei. În cel de al treilea tip se întîlnesc solzii care sînt amplasați pe suprafața fibrei într-un mod cu totul neregulat.

Deși această clasificare pare foarte simplă, totuși nu se poate admite că diferențele existente între diverse tipuri de solzi sînt totdeauna nete. Uneori atribuirea solzilor la un grup sau altul, depinde și de aprecierea autorului. O clasificare mult mai amănunțită a solzilor a fost făcută de către Wildman, în anul 1954. Această clasificare reflectă aspectul vizibil al solzilor, care este prezentat în figura 7.

Formele acestor solzi (din figura 7) au următoarele denumiri :

a — mozaic regulat ; *b* — mozaic neregulat ; *c* — mozaic neregulat ondulat ; *d* — ondulat regulat ; *e* — ondulat neregulat ; *f* — ondulat neregulat și întrerupt ; *g* — valuri cu dungi ; *h* — valuri în zig-zag singure ; *i* — valuri în zig-zag duble ; *l* — petală ; *m* —

petală în romb ; *n* — petală în romb îngust ; *o* — formă pieptănată mare ; *p* — formă de lance.

În afară de această clasificare, Wildman a mai clasificat solzii după gradul lor de suprapunere, ca în figura 8 și după marginea lor, așa precum se vede în figura 9.

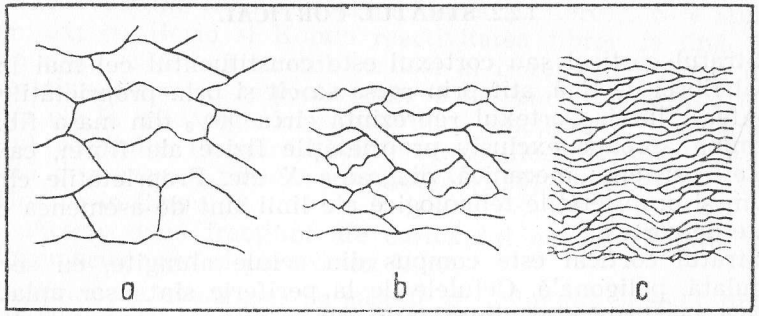


Fig. 8. Clasificarea solzilor după gradul lor de suprapunere.

În figura 8 se indică următoarele tipuri : *a* — depărtat ; *b* — învecinat ; *c* — tip îngust.

În figura 9, după forma marginilor se arată următoarele tipuri de solzi : *a* — neted ; *b* — dantelat ; *c* — încreţit sau canelat ; *d* — în ghirlandă.

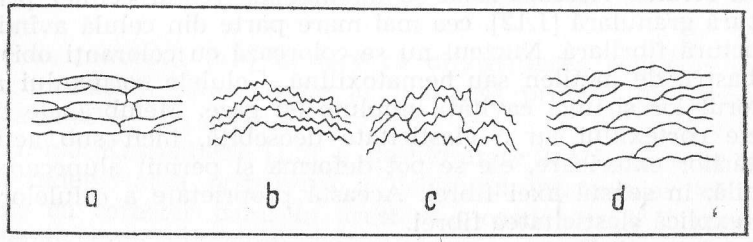


Fig. 9. Clasificarea solzilor după marginea lor

Cei mai mulţi dintre solzii fibrelor de lînă aparţin formei mozaicului neregulat, mozaicului neregulat ondulat și mozaicului regulat. După forma marginii, cei mai mulţi solzi aparţin tipului neted, iar după gradul de suprapunere aparţin în mare parte tipului învecinat și îngust.

O ultimă clasificare aparține lui Kassenbeck [1.5] despre care s-a mai discutat. După Kassenbeck solzii pot fi mai groși și de formă poligonală sau mai subțiri și de formă dantelată, iar între aceste două există și forme intermediare reprezentate prin celule heterotipe.

1.2.2. STRATUL CORTICAL

Stratul cortical sau cortexul este constituentul cel mai important al fibrei de lînă, atît prin masa sa cît și prin proprietățile care le conferă fibrei. Cortexul reprezintă circa 90% din masa fibrei și determină aproape exclusiv proprietățile fizice ale fibrei, ca elasticitate, rezistența mecanică, diagrama X etc. Proprietățile chimice precum și proprietățile tehnologice ale lînii sînt de asemenea determinate de cortex.

Stratul cortical este compus din celule alungite, cu secțiune neregulată, poligonală. Celulele de la periferie sînt ușor aplatizate. Celulele corticale sînt lipite între ele printr-un ciment proteinic, hidrolizat de aceleași enzime care atacă și constituentul K_1 al cuticulei. Hidroliza și solubilizarea enzimatică a acestui ciment permite separarea celulelor corticale unele de altele, precum și separarea lor de cuticulă, fără să fie atacate.

Lungimea celulelor corticale variază între 80 și 110 μ, lățimea între 2 și 5 μ, iar grosimea lor este între 1,2 și 2,6 μ [1.27]. Cu ajutorul microscopului optic se poate observa amplasarea nucleului celular, sub forma unei zone alungite, mai întunecate, care ocupă centrul celulei. Această zonă se distinge de restul celulei printr-o structură granulară [1.12], cea mai mare parte din celulă avînd însă o structură fibrilară. Nucleul nu se colorează cu coloranți obișnuiți, ca albastru de metilen sau hematoxilină. Celulele cortexului au în interiorul lor și mici cavități umplute cu gaze. Membranele dintre celulele cortexului au o elasticitate deosebită, încît sub acțiunea solicitărilor exterioare, ele se pot deforma și permit alunecarea reversibilă, în sensul axei fibrei. Această proprietate a celulelor corticale explică elasticitatea fibrei.

Celulele corticale au compoziția chimică foarte apropiată. Această compoziție nu diferă decît prin conținutul în arginină și cistină puțin mai ridicat în paracortex decît în ortocortex [1.61].

1.2.2.1. Structura bilaterală a cortexului

O deosebită realizare privind cunoașterea cortexului a constituit-o descoperirea structurii lui bilaterale, de către cercetătorii japonezi Horio și Kondo [1.28]. La baza acestei descoperiri stă deo-

sebirea de afinitate tictorială a celulelor cortexului. Astfel prin folosirea de coloranți bazici o parte din secțiunea transversală a fibrelor de lînă se colora mai intens și se umfla mai mult în mediu alcalin, decît cealaltă parte. S-a observat că partea care prezintă cea mai mare afinitate față de coloranți bazici corespunde părții exterioare a ondulației fibrei.

La rezultate asemănătoare a ajuns și Mercer, care studia concomitent cu Horio și Kondo reactivitatea fibrei de lînă. Horio și Kondo au arătat că stratul cortical al fibrei este format din două cheratine diferite, respectiv din două părți semicilindrice unite între ele în mod organic. Aceste două fracțiuni se înfășoară una în jurul celeilalte în spirală, astfel încît fiecare este totdeauna situată de aceeași parte a ondulației [1.29], în exterior sau în interior, ca în figura 10.

Aceste două fracțiuni ale cortexului au fost numite de către Mercer ortocortex și paracortex [1.30].

Structura asimetrică se găsește de-a lungul întregii fibre, pînă în foliculul pilos, unde celulele vii sînt pe cale de a cheratiniza.

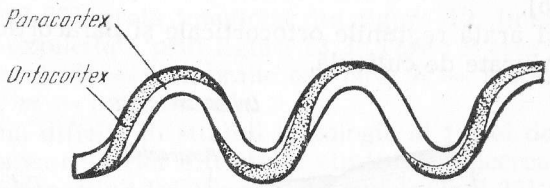


Fig. 10. Înfășurarea orto- și paracortexului.

Este de conceput prin urmare că diferențierea celulelor în celule ortocorticale și paracorticale ar putea să provină din procesul de cheratinizare.

După Kassenbeck [1.5] o deshidratare lentă, care se produce prin îndepărtarea progresivă a lichidului intracelular, conduce la celule cu caracter para. În acest caz, condensarea și precipitarea proteinelor din citoplasmă preced formația lor fibrilară. Primii germeni de condensare a proteinelor apar lîngă membranele celulare, datorită forțelor de curgere dirijate din interiorul celulelor. Pe partea internă a pereților membranei celulare se formează un strat de cheratină, care crește în grosime, progresiv, către centrul celulei. Nucleele celulelor se hidrolizează, iar proteinele care au format aceste nuclee precipită în jurul locului în care s-a găsit nucleul, anterior hidrolizei sale.

Forţele de frecare intermoleculare, din interiorul celulei, determină orientarea lanţurilor polipeptidice, încît apare o structură fibrilară puternic orientată. Densitatea acestei structuri este mare. Din această cauză, paracheratina formată la presiune joasă, are faţă de reactivii chimici o accesibilitate mică şi deci o reactivitate mai redusă.

Procesul de ortocheratinizare este precedat de o umflare a citoplasmei celulare, determinată de un fenomen de hidroliză intercelulară sau de un conţinut mai ridicat de apă a celulelor. Elimnarea apei din celule se petrece repede, datorită unei presiuni mari. Apare o curgere turbulentă în interiorul celulei, producînd dispersia proteinelor care au format nucleul celulei.

Proteinele citoplasmatice formează în întreaga masă a celulei agregate fibrilare, puţin orientate apărînd concomitent şi puncte de gelificare a citoplasmei celulare. Acest proces de cheratinizare la presiune ridicată, determină apariţia unei structuri fibrilare mai puţin ordonată. Această structură are o densitate mai mică şi deci o accesibilitate mai mare faţă de reactivi chimici. Apare astfel ortocheratina, o cheratină de presiune înaltă şi cu reactivitate chimică mai mare [1.5].

Figura 11 arată regiunile ortocorticale şi paracorticale ale fibrei de lînă, înconjurate de cuticulă.

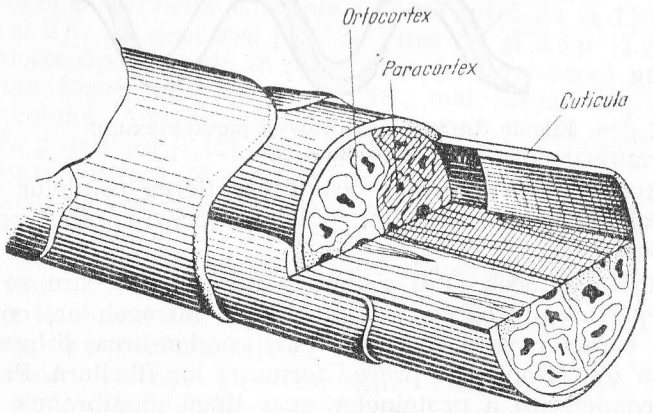


Fig. 11. Straturile componente ale fibrei de lînă.

S-a constatat o corelaţie strînsă între asimetria corticală şi ondulaţia fibrelor. Fibrele fine cu ondulaţie strînsă, cum sînt fibrele merinos, şi caşmir, au asimetrie corticală foarte netă, în timp ce fibrele grosiere, ca mohairul sau părul omenesc, nu au aproape deloc

asimetrie corticală. Asimetria corticală depinde şi de rasa animalului, dar nu depinde de diametrul fibrei.

Celulele constituente ale fracţiunilor orto- şi paracorticale se diferenţiază prin morfologia şi arhitectura lor. Celulele paracortexului au formă rotunjită şi închid în centrul lor reziduuri nucleare. Diametrul lor este de maximum 6 μ. Celulele ortocortexului au o formă suprapusă şi nu prezintă resturi ale nucleului. Diametrul acestor celule este de maximum 10 μ. [1.39].

În secţiune transversală celulele ortocorticale sînt mai late şi mai scurte decît celulele paracorticale. Resturile nucleare se recunosc mai uşor în celulele para decît în orto.

Există diferenţe mari între celule orto- şi paracorticale privind comportarea lor faţă de reactivii chimici şi chiar faţă de apă. Astfel, în apă celulele paracorticale se alungesc mai mult decît cele orto. În mediu alcalin celulele orto se umflă mai puternic decît celulele para [1.31] şi aceasta explică de ce fibrele de lînă fină se răsucesc la tratare cu soluţii alcaline.

O fibră de lînă secţionată transversal şi observată la microscopul electronic [1.39], arată imaginea din figura 12. Imaginea din figura 12 a fost explicitată prin figura 13, în care : P este paracortexul O = ortocortexul; M = membrane celulare; R = resturi de nuclee; C = cuticula ; m = macrofibrele.

O problemă dificilă în studiul histologic al fibrei de lînă a constituit-o separarea celulelor diferitelor straturi. O încercare reuşită în această direcţie aparţine lui Ward şi Bartulavich [1.32] care au descompus lîna printr-o hidroliză menajată, urmată de o dispersie mecanică şi de o separare în coloană după densitate. Ei au reuşit să obţină pe această cale fracţiuni de ortocortex şi paracortex, relativ puţin degradate.

M. Leveau a propus o schemă completă de lucru pentru separarea elementelor morfologice ale lînii merinos, după care se pot separa celulele ortocortezului, paracortexului şi ale cuticulei [1.33]. Schöberl a propus o metodă de separare a elementelor structurale din fibra de lînă, în mediu alcalin [1.34].

Celulele corticale se pot recunoaşte cărei zone aparţin, după colorarea lor cu coloranţi bazici ca *verdele lanus, albastru de metilen* sau cu *albastru de lactofenol* [1.35]. Diferenţe nete se observă privind comportarea fracţiunilor corticale la fenomenul de supracontracţie în soluţie de bromură de litiu [1.36].

Prin acţiunea acidului sulfuric asupra lînii, este degradat mai întîi ortocortexul şi mai tîrziu paracortexul [1.37].

Studiul solubilităţii fracţiunilor corticale ale lînii arată că ortocortexul este partea cea mai solubilă în cei mai mulţi reactivi

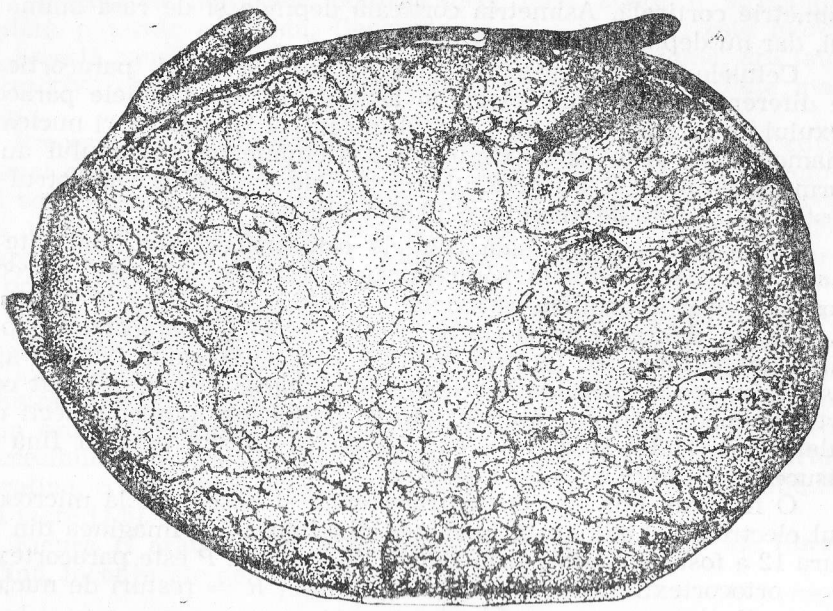


Fig. 12. Secțiune transversală în fibra de lînă observată la microscopul electronic.

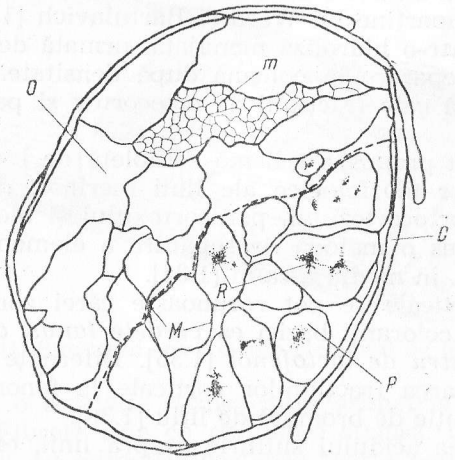


Fig. 13. Explicitarea secțiunii transversale a fibrei de lînă observată la microscopul electronic.

cheratinolitici. Soluția de cupru-etilendiamină este un solvent selectiv al ortocortexului, iar apa de brom dizolvă cu preferință paracortexul [1.38]. Solubilitatea în uree-bisulfit este identică pentru ambele fracțiuni. Dacă acest test se face după uscarea probelor la 105°, solubilitatea ortocortexului este mult scăzută, iar a paracortexului rămîne aceeași.

Această constatare duce la interpretarea că în timpul încălzirii crește gradul de reticulare în ortocortex. Pierderea în formamidă este mai mare pentru ortocortex decît pentru paracortex, ceea ce duce la interpretarea că în ortocortex există mai multe punți cistinice intracatenare.

Labilitatea ortocortexului și marea stabilitate a paracortexului față de agenții hidrolitici a fost urmărită și confirmată și de către Elliott și Roberts [1.40].

Cele două părți corticale au o comportare diferită la vopsire și după unele cercetări, au o compoziție în amino-acizi diferită. Paracortexul conține 17,1% cistină în timp ce ortocortexul are un conținut mult mai scăzut, 8—9%. De asemenea paracortexul conține cantități mai mari de acizi aminici bazici și cantități mai mici de acizi aminici dicarboxilici, în raport cu ortocortexul. Această compoziție explică comportarea diferențiată a fracțiunilor corticale față de coloranții bazici.

Din determinările de sulf total și conținut în cistină din ortoși paracortex, se poate admite că punțile cistinice : nu ar fi încorporate în același mod în structura chimică a acestor fracțiuni. Se apreciază că ortocortexul conține mai multe punți cistinice intracatenare, deci este mai puțin reticulat decît paracortexul [1.41]. Gradul de reticulare mai scăzut poate explica umflarea mai avansată în medii apoase sau ușor alcaline a celulelor ortocorticale, precum și pierderea mai mare în formamidă a acestor celule. De asemenea gradul mai mic de reticulare a ortocortexului în comparație cu a paracortexului explică și sensibilitatea mai mare la hidroliza cu acid clorhidric a ortocortexului. Paracortexul fiind mai reticulat prin punți cistinice, hidroliza nu poate determina trecerea în soluție a peptidelor mai lungi și deci solubilizarea paracortexului este mai mică [1.42].

1.2.2.2. Distribuția celulelor corticale

Avînd în vedere raportul cantitativ dintre masa cortexului și cea a fibrei întregi, rezultă că între proprietățile fizico-chimice ale fibrei și ale celulelor corticale există o strînsă corelație. Woods a

arătat că în ce privește alungirea și supracontracția, fiecare celulă în parte posedă proprietățile fibrelor cărora îi aparține.

Cercetările au arătat că proprietățile fibrelor de lînă sînt determinate, nu numai de raportul dintre celulele orto- și paracorticale ci și de distribuirea lor în cortexul fibrei. La fibrele de lînă, distribuția celulelor corticale depinde în mare măsură de rasa căreia îi aparține animalul respectiv.

Din studiul secțiunilor fibrelor de lînă colorată, se pot deduce patru moduri diferite de distribuție a celulelor corticale [1.2] :

a — distribuție neregulată ;
b — distribuție monotipică ;
c — distribuție periferico — axială sau radială ;
d — distribuție bilaterală sau structură bilaterală.

În primul tip se cuprind fibrele al căror cortex se caracterizează printr-o distribuție dezordonată a celulelor orto și para, așa cum sînt lînurile mijlocii, ca de exemplu lîna „*Lincoln*".

Celui de-al doilea grup aparțin fibrele a căror cortex este format în cea mai mare parte dintr-un singur fel de celule. Un exemplu de fibră care aparține acestui grup este fibra mohair al cărei cortex este format din celule orto. Există însă fibre al căror cortex este alcătuit în special din celule para și care aparțin de asemenea celui de al doilea tip.

În al treilea grup se includ fibrele al căror cortex este alcătuit astfel încît celulele orto sînt distribuite în zona centrală, concentrică axei longitudinale (deci distribuție axială), iar celulele paracorticale sînt distribuite în jurul zonei centrale. Acestui grup aparțin unele lînuri provenite din Pakistan și destinate fabricării covoarelor.

În cadrul fibrelor cu distribuție periferică axială, există un caz particular reprezentat de unele fibre al căror cortex prezintă în zona centrală o distribuție neregulată de celule orto și para, iar în jurul acestora se găsește o coroană circulară de celule para. Un astfel de exemplu îl constituie fibra de mohair adult [1.2].

Celui de al patrulea grup aparțin toate fibre e al căror cortex este format aproximativ jumătate din celule orto, iar cealaltă jumătate din celule para. Aceste celule sînt astfel dispuse încît formează doi semicilindrii, legați organic unul de altul, care formează împreună cortexul fibrei. Această distribuție este strîns corelată cu existența ondulațiilor fibrei și poartă numele de structură bilaterală. Exemple de distribuție bilaterală constituie fibrele fine de tip merinos. Fibrele fine prezintă cel mai înalt grad de ordonare a celulelor corticale. Se poate aprecia că acest grad de ordonare este

invers proporțional cu mărimea diametrului fibrei. Structura bilaterală a fibrei de lînă se pune ușor în evidență la microscopul optic, observîndu-se secțiunile transversale și longitudinale ale fibrei vopsită cu *rodamina B* [1.45].

1.2.2.3. Structura fibrilară a lînii

Cercetările au arătat că după conținutul în sulf cheratina lînii poate să se împartă în două fracții : una mai bogată în sulf și alta mai săracă în acest element. Fracția care conține puțin sulf este alcătuită din macromoleculele fibrilare, iar fracția mai bogată în sulf constă din macromoleculele globulare. Alexander a interpretat aceste date în sensul că fibra de cheratină constă din două substanțe cu structuri diferite : o substanță cu structură fibrilară, cu înalt grad de ordonare și o a doua mai puțin ordonată numită matrice, care cimentează structurile fibrilare. Mercer și colaboratorii, cu ajutorul microscopului electronic au observat structura fibrilară a lînii, dovedind practic presupunerile teoretice, avansate de către alți cercetători.

Și prin alte investigații [1.43] s-a dovedit că matricea este mult mai bogată în sulf, decît proteina fibrilară. Cercetări recente [1.46] au arătat că cantitatea de proteine cu conținut ridicat în sulf depinde mult de caracterul hranei oilor. Cu creșterea conținutului de sulf în hrană, crește și fracția proteică a lînii bogată în sulf.

Aranjarea proteinelor în formă ordonată, fibrilară, își are originea deasupra părții umflate a bulbului, iar în zona de precheratinizare din foliculul pilos apare deja un fenomen de aglomerare a fibrilelor, care sînt separate prin matrice. Plecînd de la centrele de fibrilare, în timpul procesului de cheratinizare, apare un fenomen de aglomerare a fibrilelor, a căror repartiție poate suferi diferențieri importante, funcție de tipul de fibră [1.44].

În fibra de lînă se cunosc următoarele formațiuni fibrilare : protofibrilele formate din trei lanțuri polipeptidice cu configurația de α — helix, înfășurate analog firelor unui cablu. Diametrul unei protofibrile este de aproximativ 20 Å.

Protofibrilele aranjate împreună într-un număr de maximum 11, alcătuiesc o microfibrilă. Lungimea microfibrilelor este de cîteva mii de Å, iar diametrul lor este de 75 — 80 Å. Protofibrilele sînt înconjurate de matrice. Numărul minim de configurații α-helix pe o microfibrilă este de 27 [1.47]. Rezultă că protofibrilele sînt împachetate în microfibrile într-un aranjament de 9 + 2.

Investigațiile au arătat că microfibrilele sînt înconjurate de o pieliță, care în secțiune transversală are forma de inel. Aceste microfibrile se pot izola [1.48]. Textura microfibrilară se poate pune în evidență pe cale roentgenografică și cu ajutorul microscopului electronic, în fibrele de lînă tratate cu săruri de argint sau de osmiu [1.49].

Astfel de cercetări arată că matricea are o structură pseudoglobulară. Oricum, în regiunile fibrei de lînă în care predomină microfibrilele există în interiorul acestora o structură chimică ordonată [1.50].

În literatură se arată că volumul ocupat de structurile microfibrilare nu este același în orto- și paracortex [1.55]. Microfibrilele se găsesc aranjate în celule e corticale în pachete, formînd macrofibrilele. Diametrul macrofibrilelor depășește un micron. Legătura organică între formațiunile fibrilare se face prin intermediul

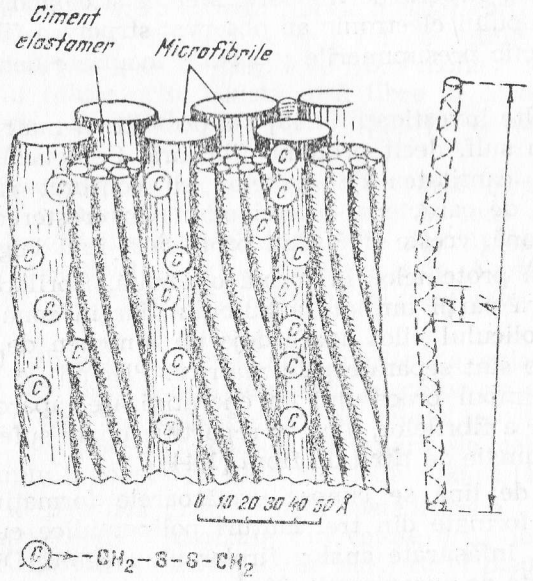


Fig. 14. Structura fibrilară (împachetarea microfibrilelor).

legăturilor covalente, cistinice. De asemenea, legătura dintre structurile fibrilare și matrice se realizează tot cu ajutorul cistinei. Împachetarea microfibrilelor în macrofibrile în interiorul celulelor corticale se prezintă în figura 14.

Legarea microfibrilelor între ele se face de asemenea cu ajutorul unui ciment interfibrilar sau matrice.

Celulele corticale sînt legate între ele prin tonofibrile ; acestea formează niște punți intercelulare paralele cu axul fibrei, a căror grosime este de 100—600 μ. Acestor tonofibrile li se atribuie striațiunile longitudinale ale solzilor.

Matricea sau cimentul de legătură este o substanță de natură proteică mai ușor accesibilă la agenți chimici și ușor hidrolizată de acizi, baze și enzime. Gradul de ordonare a acestei părți din fibra de lînă este mult mai mic.

Prezentarea globală a structurii histologice a fibrei de lînă este dată în figura 15.

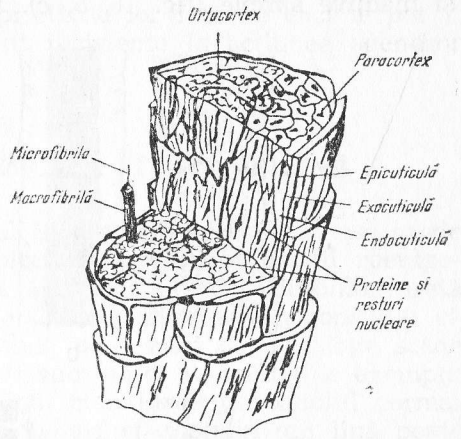


Fig. 15. Structura histologică a fibrei de lînă.

1.2.3. STRATUL MEDULAR

Stratul medular sau canalul medular apare numai la fibrele de grosime mijlocie și mare. Acest strat se mai numește și medulă. Grosimea canalului medular (măduva) crește cu grosimea și asprimea fibrei. Lînurile fine au stratul medular foarte mult redus sau absent. Canalul medular apare totdeauna la fibrele cu diametrul mai mare de 35 μ și nu există pentru fibrele cu diametrul mai mic de 30 μ. Celulele medulare au forme neregulate, poligonale, lungi de la 1 la 17 μ. Aceste celule sînt uscate și conțin aer și pigmenți. Cei mai mulți pigmenți ai fibrei se găsesc în zona medulară. După Lodemann pigmentul liniei se găsește în stratul cortical, dar i s-a dovedit prezența și în stratul solzos și în canalul medular [1.58].

Dezvoltarea medulei are loc în foliculul pilos și depinde de rasă. Formarea acestui strat se explică printr-o cheratinizare insuficientă, ca rezultat al absenței acizilor aminici cu sulf și al pătrunderii aerului. La fibrele grosiere canalul medular poate ocupa chiar 3/4 din întreaga fibră.

Prin cercetare microscopică Wildman a clasificat diferitele tipuri de măduvă în : măduve continui, care prezintă o dezvoltare continuă

și măduve fracționate care se caracterizează printr-o dezvoltare discontinuă, datorită urmelor de celule corticale [1.31]. Tipurile de măduvă se prezintă în figura 16.

Măduvele continui se împart în măduve reticulate (fig. 16, *a*) și măduve simple (fig. 16, *b*, *c*). Măduvele fracționate sînt de tip

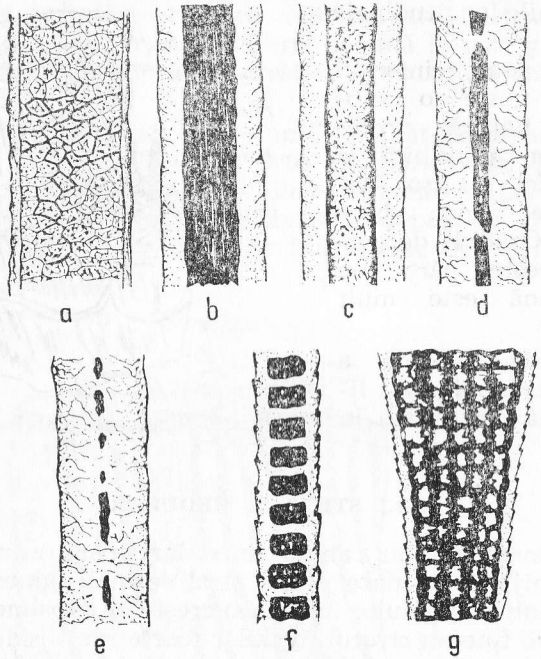


Fig. 16. Diferite tipuri de măduvă.

întrerupt (fig. 16, *d*), de tip fragmentat (fig. 16, *e*) și de tip în scară (fig. 16 *f* și *g*). Precum se observă din figura 16, măduva în scară poate fi monoserială și multiserială.

Prezența medulei protejează animalul contra variațiilor excesive de temperatură, din mediul exterior. Această protecție se explică prin proprietatea termoizolatoare a acestor canale pline cu aer.

Prezența canalului medular constituie o insuficiență pentru fibră. Fibrele caracterizate prin canal medular dezvoltat, sînt lipsite de rezistență mecanică, au elasticitate redusă și nu prezintă

afinitate față de coloranți. În procesul de filare, fibrele cu măduvă nu se comportă bine, întrucît ele sînt mai fragile și puțin elastice.

Celulele medulare nu au rezistență la acțiunea enzimelor, probabil datorită absenței punților cistinice [1.12]. Stratul medular are un procent mic de sulf. Prin reticularea acestor celule cu glioxal sau alte substanțe organice, proprietățile lor față de enzime pot fi schimbate. Celulele medulare sînt rezistente la acțiunea agenților alcalini.

1.3. STRUCTURA BIFAZICĂ A FIBREI DE LÎNĂ

În fibra de lînă și în special în cortexul ei se întîlnesc grade diferite de ordonare a macromoleculelor proteice. Studii roentgenografice și studii referitoare la absorbția apei și alcoolilor arată că în fibră există zone cristaline și zone amorfe. S-a constatat că fracția din fibră care este accesibilă procesului de absorbție scade cu creșterea greutății moleculare a substanței absorbite, de exemplu apa este absorbită pe o regiune mai mare decît propanolul normal [1.56]. Raportul dintre materialul amorf și cristalin din lînă poate fi determinat prin tratarea lînii cu apă deuterată, care pătrunde ușor în regiunile necristaline ale fibrei [1.57].

Feughelman a arătat că structura lînii constă din două faze paralele : o fază favorabilă absorbției apei și slăbită din punct de vedere mecanic prin prezența apei, iar a doua fază este greu pătrunsă de apă și deci neafectată mecanic de prezența apei [1.51]. Cercetările cu microscopul electronic efectuate de Mercer [1.52] și alți cercetători [1.53], precum și rezultatele obținute pe cale roentgenografică și în infraroșu de către Faser și MacRae [1.54], au arătat că faza greu accesibilă apei coincide cu microfibrilele, iar faza permeabilă la apă cu matricea sau cimentul de legătură. Acest fenomen se explică prin gradul înalt de ordonare și împachetare strînsă a microfibrilelor, în timp ce matricea constă din catene polipeptidice libere, cabluri dezordonate, legate împreună prin legături covalente, punți de hidrogen și forțe van der Waals. Exceptînd legăturile covalente, toate celelalte legături sînt puternic afectate de prezența apei. Matricea este mult mai ușor atacată și de fermenți, precum și de reactivii chimici.

S-a arătat că în microfibrile există două zone *X* și *Y*. Aceste zone sînt dispuse alternativ de-a lungul microfibrilei. Ambele zone constau din structuri α — helix, astfel organizate încît zonele *X*

sînt capabile să se deformeze prin întindere, mai uşor decît zonele Y. Prezentarea unui model fibrilar cu indicarea zonelor X şi Y se face în figura 17. Zonele Y conţin probabil catene laterale mai voluminoase, iar lanţurile polipeptidice sînt mai reticulate [1.59], ceea ce explică împiedicarea sterică în aceste zone.

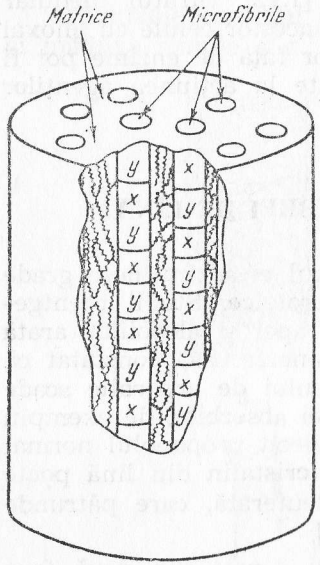


Fig. 17. Model fibrilar cu indicarea zonelor X şi Y din fibra de lînă.

După Roux şi Speakman fibrele care demonstrează o mare plasticitate şi aptitudine la umflare, sînt acelea care prezintă o zonă amorfă importantă şi invers. Fibrele cu o plasticitate ridicată, au tirozină mai multă ceea ce permite să se tragă concluzia că lanţurile voluminoase de tirozină sînt o cauză principală a structurii dezordonate a lînii. Lînurile de înaltă calitate sînt acelea cu plasticitatea cea mai ridicată [1.60].

Cristalinitatea fibrelor se determină pe cale roentgenografică [1.67].

1.4. ÎNSOŢITORII FIBREI DE LÎNA

Toate categoriile de impurităţi care se găsesc pe fibra de lînă în momentul cînd aceasta este supusă procesului de spălare se denumesc prin termenul de însoţitorii fibrei.

Impurităţile fibrei de lînă se clasifică în două categorii : impurităţi naturale şi impurităţi accidentale. Impurităţile din prima categorie sînt inerente ; acestea apar pe fibră în mod natural, în timpul dezvoltării fibrei pe corpul animalului. Impurităţile accidentale survin pe fibră în mod întîmplător, din mediul exterior. Totalitatea însoţitorilor fibrei de lînă variază între limite foarte largi, putînd depăşi 50% din greutatea lînii nespălate. Lînurile mai fine au un procent mai ridicat de impurităţi.

Impurităţile naturale sînt rezultatul activităţii glandelor sudoripare şi sebacee şi sînt cunoscute sub numele de usuc. Secreţia glandelor sudoripare are caracter alcalin, iar secreţia glandelor sebacee are caracter acid [1.4]. Prin activitatea glandelor sudoripare se reglează temperatura corpului şi se elimină unele substanţe toxice din organism.

Usucul are un mirors specific, este unsuros şi moale la pipăit. Culoarea lui variază de la alb sare galben — verzui, depinzînd de constituienţii săi chimici. Cantitativ usucul poate reprezenta 5—25% din masa lînii nespălate. Procentul de usuc depinde de rasa, sexul şi vîrsta animalului, precum şi de hrana administrată acestuia. Lîna de calitate superioară conţine o cantitate mai mare de usuc. Acest produs are rol protector asupra fibrei de lînă.

Partea din usuc secretată de către glandele sebacee poartă numele de sebum. Acest produs este un amestec de colesterol, ceruri, acizi graşi şi hidrocarburi cu catena mai lungă. Greutatea specifică a sebumului este puţin mai mică decît unitatea, este insolubil în apă, dar se dizolvă în solvenţi organici ca : tetraclorură de carbon, benzen, sulfură de carbon, eter etilic, eter de petrol etc. Prin analiză cantitativă s-a arătat că în compoziţia sebumului se găsesc [1.62]: 50 — 55% esteri, 40 — 45% substanţe nesaponificabile, 1 — 2% acizi graşi liberi. Fracţiunea acidă din sebum are un miros neplăcut, datorat acidului capronic [1.63]. Fracţiunea alcoolică conţine alcooli hidroaromatici (steroli) şi alcooli alifatici. Dintre steroli fac parte : colesterolul, izocolesterolul, lanosterolul, dihidrolanosterolul, γ-lanosterolul şi aquasterolul [1.65], iar dintre alcoolii alifatici fac parte alcooli graşi cu catena normală, unii glicoli precum şi izoalcooli. O a treia fracţiune din compoziţia sebumului o formează esterii unor acizi monocarboxilici cu catenă mai lungă, cu compuşii hidroxilici Aceşti compuşi formează cerurile propriu-zise. Fracţiunea a patra o formează hidrocarburile care însă se găsesc într-un procent foarte mic. Dintre produsele secretate de glandele sebacee, lanolina este partea cea care se recuperează la unele procese de spălare şi după purificare se foloseşte în industria cosmetică [1.66].

În categoria impurităţilor naturale se include şi mătreaţa oilor. Aceasta este formată din porţiuni mici, cornoase, desprinse de pe epidermă. În cazul unor maladii ale pielii, mătreaţa se poate forma în cantităţi mai mari şi deoarece ea nu se elimină prin spălare, poate deranja în procesele de prelucrare. Prezenţa mătreţii în cantităţi mai mari, constituie o insuficienţă pentru lînă.

Produsele secretate de glandele sudoripare sînt săruri solubile în apă. Totalitatea compuşilor hidrosolubili din lînă poartă numele de suint [1.68]. Din categoria acestor produşi fac parte carbonatul de potasiu, clorură şi sulfat de potasiu, carbonat de amoniu, unele săruri de calciu, aluminiu, fier etc. Tot în această categorie de substanţe intră şi sărurile de potasiu ale unor acizi organici ca : acidul acetic, stearic, oleic, lactic şi alţii. Prin analiza cromatografică [1.64]

a suintului s-au mai pus în evidență acizi grași, acizi dicarboxilici, acizi cetonici și hdroxilici, aldehide, zaharuri fosforilate, material polipeptidic și uree.

Prezența „grăsimii" nu permite prelucrarea lînii, încît aceasta trebuie îndepărtată prin spălare. Este necesar ca spălarea să fie astfel condusă încît pe fibră să rămînă între 0,75 și 1,5% grăsime, funcție de destinația acesteia (fire pieptănate sau fire cardate). Prezența unei cantități mici de grăsime pe fibra de lînă este necesară pentru menținerea calităților fibrei.

Impuritățile accidentale apar pe lînă datorită condițiilor de viață ale animalului. Aceste impurități sînt formate în special din praf, materii pămîntoase și substanțe de natură vegetală (scaieți, turtițe, pleavă, resturi de frunze, corneți etc.).

În procesul de spălare se îndepărtează toate categoriile de impurități, care însoțesc fibra de lînă, exceptînd impuritățile vegetale ; acestea se îndepărtează prin procesul de carbonizare.

BIBLIOGRAFIE

1.1. Manuel Alves da Silva. *Fibra de La : Morfologia, Composicao Quimica e Estrutura Macromolecular.* Lanificios, XIII, 148, 1962, p. 261.
1.2. Mauro, A. *Morfologia delle fibre di lana.* Laniera, 9, 1967, p. 638.

1.57. Burley, R. W., Nicholls, C. H., Speakman, J. B. *The Crystalline/Amorphous Ration of Keratines Fibres. Part. II — The Hydrogen — Deuterium Exchange Reaction.* J. Text. Inst., 46, 6, 1955, p. T., 427.

1.58. Nitschke, G. *Zur Kenntnis der Naturfärbung und des Bleichens naturfarbener Wolle. Faserforschung und Textiltechnik*, 9, 1956, p. 401.

1.59. Feughelman, M. *The Mechanical Properties of Set Woll Fibres and the Structure of Keratin.* J. Text. Inst., 51, 12, 1960, p. T. 589.

1.60. Roux, P. L., Speakman, J. B. *The Plasticity of Wool. Part. III. The Physical and Chemical Causes of Variation.* Text. Res. J. 27, 1, 1957, p. 1.

1.61. Derminot, J. *Applications de la Chromatoélectrophorèse à l'analyse de diverses fraction morphologiques de la laine.* Bull. I.T.F. 72, 1958, p. 69.

1.62. Grindea, M. *Tehnologia chimică textilă*, Bucureşti, Editura de stat didactică şi pedagogică, 1961.

1.63. Rusanovschi, M., Taftă, A. *Studiul compoziţiei chimice a cerii şi a substanţelor hidrosolubile ale linurilor din ţară şi posibilităţile de recuperare industrială a componentelor active din lină brută.* Industria textilă, 16, 10, 1965, p. 521.

1.64. Howitt, F. O., Preston, R. *The Composition of Suint.* J. Text. Inst. 51, 12, 1960, p. T. 841.

1.65. Schirle, C., Allabert, C., Gianola, G. *Contribution à l'étude des graisses de laine.* Bull. I.T.F. 52, 1955, p. 41.

1.66. Fornaro, G., Toeschi, E. *Influenza del recupero della lanolina sull'inquinamento delle acque di scarico di pettinatura di lane.* Laniera, 7, 1976, p. 509.

1.67. Trillat, J. J., Legrand, C. *Récents techniques de rayons x adaptées à l'étude des fibres.* Bull. I.T.F. 96, 1961, p. 7.

1.68. Fraser, E. B., Truter, E. V. *The Constitution of Suint, Part. III. The Colouring Matter.* J. Text. Inst., 51, 12, Part. I, 1960, p. T. 863.

1.69. Lofts, P. F., Truter, E. V. *The Constitution of the Epicuticle of Wool.* J. Text. Inst. 60, 1969, p. 46.

Capitolul II

COMPOZIŢIA ŞI STRUCTURA CHIMICĂ A LÎNII

Lîna ca material organic, face parte din clasa proteinelor. Proteinele sînt substanţe macromoleculare, cu structură chimică foarte complexă, care prin hidroliză totală se descompun într-un amestec de α-amino-acizi iar uneori şi în alte moleculte neprotidice.

2.1. GENERALITĂȚI

Proteinele sînt substanțe deosebit de importante pentru organismele vii și se găsesc în toate celulele. Ele se deosebesc de celelalte componente ale protoplasmei celulare prin însușiri unice, neîntîlnite la alte clase de combinațiuni. Rolul determinant în procesele și fenomenele vitale este jucat de proteine, fapt pentru care acestea sînt considerate drept purtătorii principali ai vieții. Această observație l-a ajutat pe Engels să formuleze cunoscuta sa teză după care „viața este modul de existență al corpurilor albuminoide". De asemenea Engels arată că : „oriunde întîlnim viață, o găsim legată de un corp albuminoid și ori de cîte ori întîlnim un corp albuminoid care nu este în stare de descompunere, găsim și fenomene de viață". Viața este modul de existență a corpurilor albuminoide, corpuri care au proprietatea specifică de autoreînnoire continuă [2.1].

Proteinele diferitelor specii animale și vegetale sînt tipice pentru aceste specii și se deosebesc de proteinele altor specii. Uneori se observă deosebiri chiar între proteinele ce provin de la organismele ce aparțin aceleiași specii. Datorită acestui fapt numărul proteinelor ce se întîlnește în natură este foarte mare. Această multitudine de materii proteice din natură se explică și prin secvența neidentică în structura macromoleculară, a acizilor aminici constituenți.

Proteinele se clasifică după criteriul solubilității lor în apă și în soluții de electroliți în proteine solubile și proteine insolubile în acești dizolvanți.

Din categoria proteinelor solubile fac parte : proteinele, histonele, prolaminele (gliadinele) glutelinele, globulinele și albuminele. Proteinele insolubile poartă denumirea de scleroproteine sau proteine de schelet. Din categoria proteinelor insolubile fac parte colagenele, elastinele, cheratinele și fibroina. Lîna precum și celelalte păruri sînt proteine insolubile și deci aparțin scleroproteinelor, respectiv cheratinelor.

Scleroproteinele sînt proteine cu structură fibroasă și au rol de susținere și de protecție a organismului ; ele se caracterizează și prin o anumită rezistență mecanică. Supuse unui tratament, la cald, în soluții acide sau alcaline, scleroproteinele par că se dizolvă ; în realitate are loc o degradare hidrolitică a macromoleculei, deoarece din soluțiile obținute nu se mai pot regenera proteinele inițiale.

Cheratinele sînt proteine ce se găsesc în epidermă, păruri, unghii, copite, pene, coarne, lînă etc. Acestea sînt proteine tipic fibrilare. Cheratinele se caracterizează printr-un conținut mare de sulf, provenit în majoritate din cistină și apoi din cisteină. Cheratinele nu se supun hidrolizei sub acțiunea proteazelor și din acest motiv nu au valoare alimentară. În structura cheratinelor apare prezența legăturilor disulfurice transversale, care unesc lanțurile peptidice prin legături covalente. Cheratinele sînt primele proteine studiate cu ajutorul razelor *X*. Cu această ocazie a început elucidarea multor probleme dificile privind structura chimică deosebit de complexă a materiilor proteice.

2.2. COMPOZIȚIA ELEMENTARĂ A CHERATINEI

Deși structura chimică a cheratinei ca și a tuturor substanțelor proteice este foarte complexă, totuși în componența ei nu se găsesc decît cinci elemente chimice : carbon, hidrogen, oxigen, azot și sulf. Raportul între aceste cinci elemente nu este totdeauna același, ci poate varia. Se atribuie totuși cheratinei următoarea formulă empirică sau brută : $C_{43}H_{71}O_{15}N_{13}S$.

Unele cercetări [2.2] arată că greutatea moleculară a lînii este de 70.000 la 90.000, putînd fi însă și mai mică. Rezultă că în formula moleculară a lînii, formula brută se găsește multiplicată de peste 70 ori.

Prin analiza elementară cantitativă a lînii s-a ajuns la concluzia că participarea procentuală a elementelor componente este următoarea :

carbon : 50%	oxigen : 22—25%
hidrogen : 7%	sulf : 3—4%
azot : 16—17%	

Modul de îngrijire a oilor și în special calitatea și compoziția chimică a hranei, poate influența raportul dintre elementele componente ale cheratinei. În mod deosebit poate să varieze conținutul în sulf și azot. Ținînd cont de diferite date din literatură [2.3], se

ajunge la concluzia că procentele minime și maxime ale celor cinci elemente din compoziția cheratinei sînt următoarele :

carbon : 49,4—54,5% oxigen : 20,9—25%
hidrogen : 6,5—7,5% sulf : 2—4%
azot : 15,4—17%

Conținutul în aceste elemente variază de la o rasă de oi la alta, sau chiar la animalele care aparțin aceleiași rase ; astfel de variații apar și în lungul aceleiași fibre.

Determinări cantitative de sulf efectuate asupra diferitelor părți din lungimea fibrelor de lînă, arată că procentul în acest element scade de la rădăcină spre vîrf. Această variație se explică prin acțiunea agenților atmosferici și a radiațiilor solare, factori care acționează un timp mai lung asupra vîrfului fibrei, încît această parte este mai degradată decît restul fibrei.

S-au constatat variații în conținutul de sulf și de la periferia fibrei înspre interior [1.1]. Astfel, determinîndu-se conținutul în sulf pentru diferite părți morfologice ale fibrei de lînă, de către mai mulți autori (King, Geiger, Speakman și alții), s-au găsit procente diferite din acest element în cortex, cuticulă și medulă. Totdeauna s-a găsit că stratul medular este mai sărac în sulf decît cortex sau cuticulă. Rezultă că fibre cu diametrul mai mic, deci de finețe mai ridicată și lipsite de medulă sînt mai bogate în sulf. De exemplu, lîna fină conține aproximativ 3,82% sulf, lîna de finețe mijlocie conține 3,33% sulf, iar lîna grosieră conține 3,24% sulf.

Desigur că datele existente în literatură, care privesc conținutul în sulf din fibra de lînă și din diferitele sale părți morfologice, variază și funcție de metoda de dozare ; cel mai frecvent însă se arată că sulful total din lînă este de 3,7% [2.4].

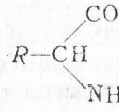
În fibra de lînă proteinele care compun matricea sînt mult mai bogate în sulf decît cele care se găsesc în microfibrile [2.46].

2.3. STRUCTURA CHIMICĂ A CHERATINEI

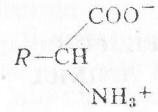
Fibra de lînă este alcătuită din macromolecule filiforme care împreună, legate organic, formează structura complexă a cheratinei. Studii röntgenografice efectuate de către W. T. Astbury încă din anul 1931 au dus la concluzia că cheratina din lînă și păruri este din punct de vedere stereochimic analogă lanțurilor macromoleculare proteice. Macromoleculele proteice sînt compuse din α-amino-acizi.

2.3.1. STRUCTURA AMINO-ACIZILOR

Amino-acizii sînt substanțe organice cu două grupări funcționale în moleculă : o grupare carboxilică (—COOH), grupare cu caracter acid și o grupare aminică ($—NH_2$) care manifestă caracter bazic. Acești compuși corespund următoarei formule generale :

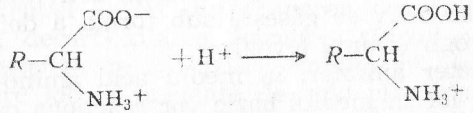


Deoarece în structura unui amino-acid se găsesc două grupe cu caractere chimice opuse, aceste grupe se vor neutraliza reciproc, intramolecular, transformînd molecula acidului aminic într-un ion dipolar :

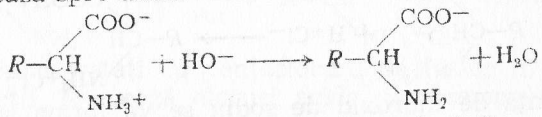


Formarea acestui ion, numit și amfion, se explică prin protonizarea grupei carboxilice și legarea coordinativă a protonului de către atomul de azot, atom care are o pereche de electroni neparticipanți. Electronii neparticipanți ai azotului trivalent, conferă grupelor care conțin un astfel de atom, caracter bazic, adică proprietatea de a lega protoni.

Faptul că acizii aminici au structură amfionică este demonstrat prin comportarea lor la electroliză. Astfel, în mediu acid, deci în prezență de protoni, acizii aminici se găsesc sub formă de cationi și sub influența curentului electric migrează la catod.



În mediu bazic, deci în prezență de hidroxili, acizii aminici elimină apă, și rămîn sub formă de anioni, încît sub influența curentului electric migrează spre anod.



Starea amfionică nu migrează în soluție sub influența curentului electric, deoarece este atrasă în egală măsură spre cei doi electrozi.

S-a dovedit că structura bipolară, amfionică, a acizilor aminici există nu numai în soluție ci și în stare solidă [2.5].

Acizii aminici care se găsesc în componența materiilor proteice naturale, au totdeauna gruparea bazică legată la atomul de carbon α, deci la atomul de carbon vecin grupei carboxilice. În cazul cînd există două grupe bazice în molecula acidului aminic, totdeauna cea de a doua se găsește în poziția ω, adică legată la ultimul atom de carbon din moleculă.

În afară de grupele aminice și carboxilice, în structura acizilor aminici se mai găsesc și grupe alcoolice, grupe fenolice, grupe tioeterice și într-un singur caz gruparea disulfură (—S—S—).

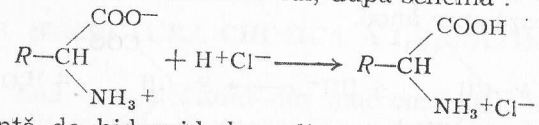
Prin sinteză, s-au obținut acizi aminici care au grupe aminice în diferite poziții față de grupa carboxilică. După poziția grupei aminice se disting α-, β-, γ-, δ-, -amino-acizi. Dintre aceștia numai α-amino-acizii au importanță biochimică.

2.3.2. PROPRIETĂȚI FIZICO-CHIMICE ALE ACIZILOR AMINICI

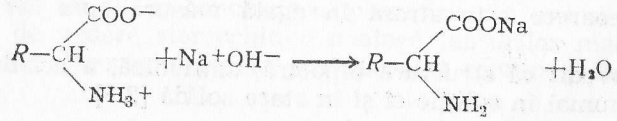
Acizii aminici sînt substanțe albe, cristalizate. Sînt solubili în apă și în soluții diluate de acizi sau de baze. Se topesc la temperaturi ridicate, peste 250°, descompunîndu-se. Prin încălzire se descompun chiar la presiune redusă. Faptul că acizii aminici au puncte de topire ridicate arată că în stare cristalină există forțe de rețea puternice, forțe care se datoresc atracțiilor electrostatice dintre încărcările electrice de semn opus.

În afară de cel mai simplu reprezentant (glicocolul sau glicina), toți α-amino-acizii conțin în molecula lor un atom de carbon asimetric. Prezența acestui carbon le conferă activitate optică. Fiecare acid aminic optic activ se găsește sub forma a doi izomeri optici : un izomer dextrogir și unul levogir.

Avînd caracter amfoter, în mediu acid amino-acizii vor reacționa ca o bază, iar în mediul bazic vor reacționa ca un acid. Astfel în prezență de acid clorhidric, anionul Cl^- se va lega electrovalent la gruparea cationică a aminoacidului, după schema :

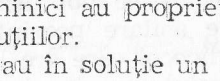


În prezență de hidroxid de sodiu se va forma sarea de sodiu a acidului aminic :



Aceste scheme de reacție demonstrează că dacă în soluția unui acid aminic se introduce un acid sau o bază, protonii sau hidroxilii vor fi legați de către acidul aminic, încît pH-ul soluției nu se schimbă. Rezultă că acizii aminici au proprietate de tamponare, de a menține constant pH-ul soluțiilor.

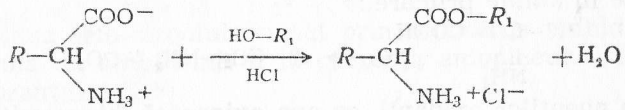
În general acizii aminici au în soluție un caracter slab acid, deoarece gruparea carboxilică este mai puternic ionizată decît gruparea aminică, încît soluțiile de acizi aminici pe lîngă foarte mulți amfioni conțin și o proporție mică de cationi (H^+) și anioni



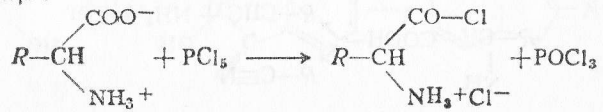
Introducerea unor cantități mici de acid, deplasează echilibrul dintre acești ioni, favorizînd apariția cationilor, iar numărul anionilor scade. Aceasta este consecința modificării pH-ului soluției. Valoarea pH-ului la care numărul sarcinilor electrice pozitive este egal cu cel al sarcinilor negative se numește punct izoelectric. La punctul izoelectric migrarea acizilor aminici sub influența curentului electric, nu mai are loc. De asemenea la punctul izoelectric solubilitatea acizilor aminici respectivi este minimă. Punctul izoelectric este o caracteristică (o constantă) pentru fiecare amino-acid. De exemplu glicocolul are punctul izoelectric la $pH = 6{,}1$ alanina la $pH = 6{,}1$; serina la $pH = 5{,}7$; lizina la $pH = 9{,}35$; histidina la $pH = 7{,}6$; acidul glutamic la $pH = 3{,}2$.

Datorită prezenței în moleculă a grupărilor aminice și carboxilice, acizii aminici se vor comporta ca atare, adică vor da reacții caracteristice acestor grupări. Dintre reacțiile caracteristice grupării carboxilice, se cunosc în clasa amino-acizilor formarea esterilor, substituția grupei —OH din gruparea carboxilică cu clor în prezență de PCl_5, decarboxilarea, formarea sărurilor etc.

Reacția de esterificare a acizilor aminici cu alcool metilic sau cu alcool etilic are loc în prezență de acid clorhidric, cînd se formează esterii sub formă de clorhidrați :



Acizii aminici tratați cu pentaclorură de fosfor în prezență de clorură de acetil, formează cloruri acide, de asemenea sub formă de clorhidrați :



Acizii aminici dau și reacții caracteristice grupării aminice ca de exemplu : formarea de clorhidrați în mediu acid, formarea derivaților acilați, reacționează cu acidul azotos înlocuind gruparea aminică cu gruparea alcoolică, se pot dezamina etc.

Dintre reacțiile de acilare prezintă importanță reacția dintre clorură de benzoil și glicocol care are loc în mediu alcalin, cînd se formează benzoilglicocolul numit și acid hipuric (acid aminic benzoilat).

$$C_6H_5—CO—Cl + \underset{\text{glicocol}}{H_2N—CH_2—COOH} \longrightarrow \underset{\text{acid hipuric}}{C_6H_5—CO—NH—CH_2—COOH} + HCl$$

Dacă în loc de clorură acidă se folosește sulfat sau iodură de metil, are loc un proces de alchilare a acidului aminic la gruparea aminică.

În prezență de acid azotos și în mediu de acid mineral puternic, acizii aminici reacționează degajînd azot și înlocuiesc gruparea aminică cu grupare alcoolică :

$$\underset{\substack{|\\NH_2\\\text{alanină}}}{CH_3—CH—COOH} + O=N—OH \longrightarrow \underset{\substack{|\\OH\\\text{acid lactic}}}{CH_3—CH—COOH} + N_2 + H_2O$$

Această reacție stă la baza metodei Slyke, prin care se dozează grupările aminice din aminoacizi și din proteine, măsurîndu-se volumul de azot pus în libertate.

În clasa amino-acizilor există reacții la care participă ambele funcții chimice ale moleculei. Astfel prin încălzire α-aminoacizii se deshidratează intermolecular, dînd derivați de dicetopiperazină :

$$2\,R—CH(NH_2)—COOH \longrightarrow \underset{\substack{|\\NH—OC}}{R—CH} \diagup\!\diagdown \underset{\substack{|\\CO—NH}}{CH—R} + 2H_2O$$

Derivații de dicetopiperazină pot fi considerați **anhidride** ale acizilor aminici.

Prin încălzire uscată acizii aminici se pot decarboxila, transformîndu-se în amine primare :

$$\underset{\substack{|\\NH_2}}{R—CH—COOH} \longrightarrow R—CH_2—NH_2 + CO_2$$

În prezența agenților oxidanți, ca apa oxigenată, hipocloriți alcalini, persulfați etc., acizii aminici se degradează și rezultă aldehide inferioare sau nitrili, după următoarea schemă de reacție :

$$\underset{\substack{|\\NH_2}}{R—CH—COOH} \diagup\!\diagdown \begin{matrix} R—CHO + NH_3 + CO_2 \\ R—C\equiv N \end{matrix}$$

În cazul amino-acizilor cu sulf, agenții oxidanți își manifestă acțiunea asupra grupelor disulfurice sau mercaptanice, transformîndu-le în diferiți produși de oxidare. Cel mai frecvent gruparea mercaptanică este oxidată la grupare sulfonică :

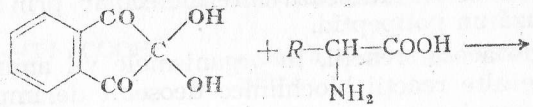
$$R—SH + O_2 \longrightarrow R—SO_3H$$

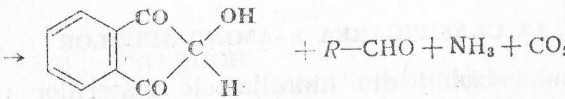
O reacție deosebit de importantă este reacția dintre aldehidă formică și acizii aminici, formîndu-se derivați metilenici :

$$\underset{\substack{|\\NH_2}}{R—CH—COOH} + O=CH_2 \longrightarrow \underset{\substack{|\\N=CH_2}}{R—CH—COOH} + H_2O$$

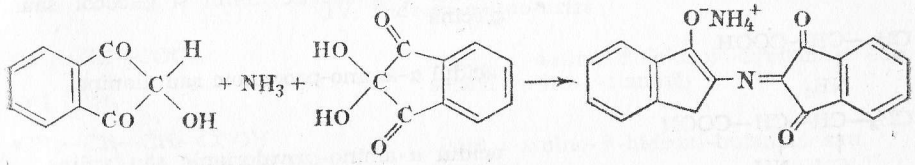
Prin această reacție se blochează gruparea aminică și rămîne liberă gruparea carboxilică, care apoi poate fi determinată cantitativ prin titrare obișnuită. Reacția stă la baza metodei Sörensen de determinare titrimetrică a amino-acizilor. Acțiunea aldehidei formice asupra acizilor aminici și asupra acizilor aminici încatenați în lanțuri polipeptidice, nu se limitează la această reacție.

O reacție caracteristică a α-amino-acizilor este reacția cu ninhidrina sau hidrat de tricetohidrinden, care formează cu aceștia un produs colorat în albastru-violet. Reacția se petrece în două faze : în prima fază are loc o degradare a acizilor aminici de aldehide, ninhidrina reducîndu-se :



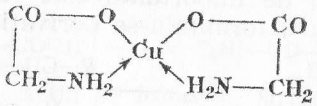


În faza a doua ceto-alcoolul format prin reducerea ninhidrinei cu o altă moleculă de ninhidrină și în prezența amoniacului duc la formarea colorantului [2.6].

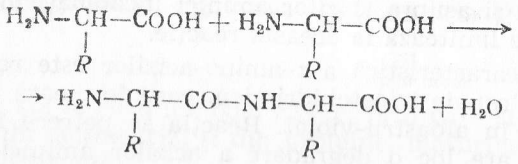


Reacția de culoare a amino-acizilor cu ninhidrina stă la baza recunoașterii și dozării acestor compuși pe cale cromatografică.

Amino-acizii formează cu unele metale săruri complexe colorate, stabile și greu solubile. În cazul complexului format dintre glicocol și cupru, acesta are structura :



O altă proprietate chimică a α-amino-acizilor este reacția de formare a legăturilor peptidice, prin eliminare de apă intermolecular. La formarea legăturii peptidice participă o grupă —NH_2 dintr-o moleculă și o grupă —COOH aparținînd altei molecule :



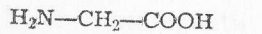
Produsul rezultat este un peptid simplu. Dacă mai multe molecule de acizi aminici se condensează intermolecular prin eliminare de apă, se formează un polipeptid.

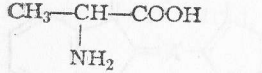
În afară de aceste reacții, în organismele vii amino-acizii participă la multe alte reacții biochimice deosebit de importante, care duc la degradarea lor sau la apariția unor molecule mai complexe.

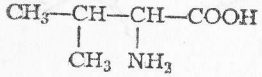
2.3.3. CLASIFICAREA α-AMINO-ACIZILOR

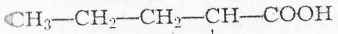
Acizii aminici izolați din hidrolizatele materiilor proteice se clasifică după structura lor chimică în următoarele șase grupe [2.7] :

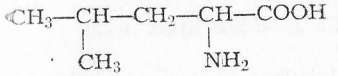
I. *Acizi monoaminici și monocarboxilici*

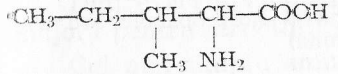

acidul aminoacetic numit și glicocol sau glicină

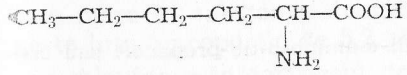

acidul α-amino-propanoic sau alanina

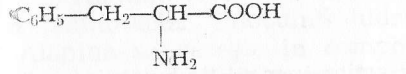

acidul α-amino-izovalerianic sau valina


acidul α-amino-valerianic sau norvalina

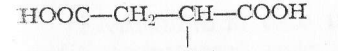

acidul α-amino-izocapronic sau leucina

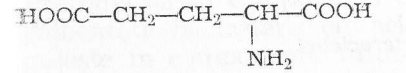

acidul α-amino-β-metil-valerianic sau izoleucina


acidul α-amino-capronic sau norleucina

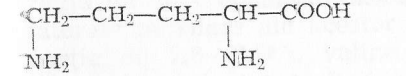

acidul α-amino-β-fenil-propanoic sau fenilalanina

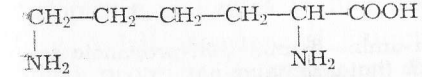
II. *Acizi monoaminici și dicarboxilici*

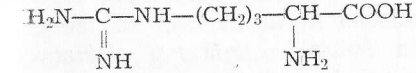

acidul amino-succinic numit și acid aspartic sau asparagic

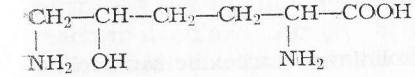

acidul α-amino-glutaric numit și acid glutamic.

III. *Acizi diamino-monocarboxilici*

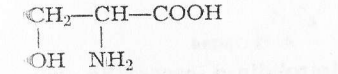

acidul α, δ-diaminovalerianic numit și ornitină

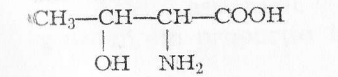

acidul α, ε-diaminocapronic numit și lizină

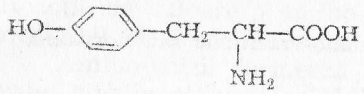

guanidino-ornitină sau arginină


acidul α, ε-diamino-δ-hidroxicapronic sau δ-hidroxilizină.

IV. *Hidroxi-amino-acizi*

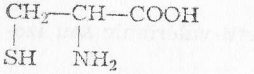

acidul α-amino-β-hidroxi-propanoic sau serină (hidroxi-alanină)


acdul α-amino-β-hidroxi-butanoic sau treonină

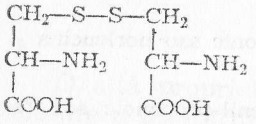


acidul *p*-hidroxi-fenilalanină sau tirozină.

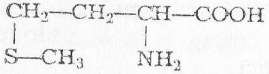
V. *Tio-amino-acizi*



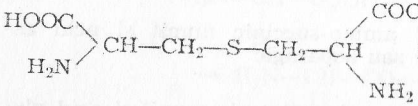
acidul α -amino- β -tio-propanoic sau cisteina (tio-alanina)



acidul di-α-amino-β-tio-propanoic sau cistina.

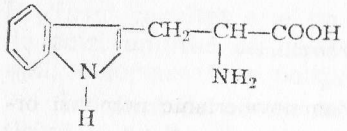


acidul α-amino-γ-metil-tio-butanoic sau metionină

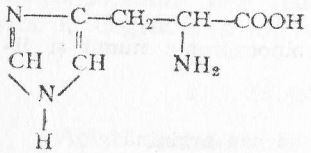


lantionină.

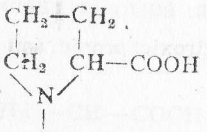
VI. *Acizi aminici heterociclici*



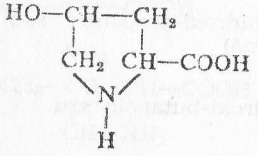
acidul α -amino-β -indolil-propanoic sau triptofan (indolilalanină)



acidul α-amino-β-imidazolil-propanoic sau histidină (imidazolilalanină)



acidul pirolidin-α -carboxilic sau prolină



acidul β-hidroxipirolidin-α -carboxilic sau hidroxiprolină.

Structura acestor acizi aminici a fost confirmată prin sintezele lor chimice, iar determinarea lor cantitativă se face în special pe cale cromatografică [2.8], [2.9].

2.3.4. DESCRIEREA UNOR ACIZI AMINICI MAI IMPORTANȚI

Dintre acizii aminici prezentați mai sus, unii au o importanță majoră pentru structura și proprietățile cheratinei.

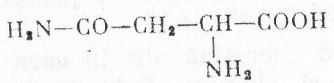
Cel mai simplu amino-acid este glicocolul. Se găsește în cantitate mare în colagen și în general în scleroproteine. În lînă se găsește într-o proporție de 5,2 pînă la 6,29%.

Alanina este compusul de la care derivă teoretic cei mai mulți α -amino-acizi, înlocuind hidrogenul din metil cu diferiți radicali. Alanina se găsește în componența tuturor materiilor proteice naturale și aparține seriei *L*, dealtfel ca toți α -amino-acizii naturali. Poate fi sintetizată de către organismul animal. În lînă procentul de alanină variază între 3,7 și 4,7%.

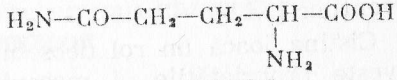
Fenil-alanina este un acid aminic care datorită nucleului aromatic, se nitrează ușor cu acid azotic dînd produși nitrici, galbeni. Prezența sa în componența cheratinei explică de ce aceasta se îngălbenește la tratare cu acid azotic concentrat. Fenil-alanina se găsește în componența tuturor proteinelor. Procentul de fenil-alanină din lînă este de 3,4 pînă la 4,7%.

Valina, leucina și izoleucina sînt acizii aminici care, prin prezența lor în componența lanțurilor peptidice, fac să apară catenele laterale nepolare ale acestor lanțuri. Leucina se găsește într-o proporție de 7,6—8,7%, valina de 5—6,3% ; izoleucina apare într-o proporție mai mică în lînă, variind între 3,1 și 3,7%.

Acizii asparagic și glutamic se găsesc răspîndiți în multe materii proteice. În structura cheratinei ei prezintă un rol deosebit, deoarece determină în catenele laterale ale lanțurilor polipeptidice apariția grupărilor ionice negative. Aceste grupări contribuie la formarea legăturilor electrovalente ce se stabilesc între lanțurile macromoleculare. Acești acizi se întîlnesc uneori sub formă de monoamide purtînd numele de asparagină și glutamină :



asparagină



glutamină

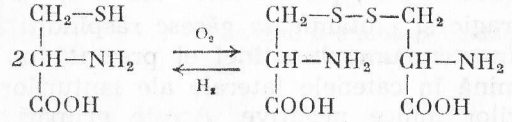
Acidul asparagic se găsește în proporție de 6,7—7,8%, iar acidul glutamic în proporție de 15—17,1%.

Ornitina se găsește în componența proteinelor sub forma derivatului său — arginina; împreună cu lizina, arginina determină apariția grupelor ionice pozitive din lanțurile laterale ale catenelor polipeptidice. Și aceste grupe contribuie la formarea electrovalențelor dintre lanțurile macromoleculare. Arginina se găsește într-un procent de peste 10% în lînă, iar lizina într-un procent de 2,8—3,92%.

Serina este un acid aminic care a fost izolat pentru prima dată din hidrolizatele mătăsii naturale ; se găsește și în structura cheratinei. Prin gruparea alcoolică din componența sa, acest acid aminic contribuie la apariția grupelor polare, neionice, din catenele laterale ale lanțurilor polipeptidice. Procentul de serină în lînă poate să depășească 10%.

Tirozina se găsește în componența tuturor proteinelor ca și fenilalanina, din care se formează prin oxidare. În structura cheratinei tirozina joacă un rol deosebit ; multe reacții de culoare ale tirozinei se explică prin prezența acestui acid aminic, ca de exemplu reacția Pauly, reacția xantoproteică și altele. În lînă tirozina se găsește într-un procent de peste 6%. Acest amino-acid nu se găsește în stratul solzos al fibrei de lînă, ci numai în cortex și medulă.

Tio-amino-acizii prezintă o importanță cu totul specială pentru structura cheratinei și pentru proprietățile acesteia. Astfel cisteina este acidul aminic care prin prezența sa în structura cheratinei determină apariția grupărilor polare, tiolice din catenele laterale ale lanțurilor polipeptidice. Aceste grupe tiolice participă la unele reacții chimice ale cheratinei. Prin oxidare ușoară cisteina se transformă în disulfura corespunzătoare care este cistina [2.10] :



Această reacție este reversibilă și reprezintă un sistem redox de mare importanță pentru procesele biochimice celulare. Reactivitatea cisteinei și cistinei este influențată în mediu apos de prezența solvenților [2.11].

Cistina joacă un rol deosebit pentru cheratină atît în ceea ce privește proprietățile ei mecanice, cît și chimice. Prin legătura —S—S— a cistinei se leagă două lanțuri polipeptidice diferite, legătura cistinică contribuind astfel la reticularea cheratinei. Este singura legătură covalentă transversală din structura cheratinei.

Această legătură este deosebit de sensibilă la unii agenți chimici, ca de exemplu agenți oxidanți, reducători, alcalini etc. În mediu alcalin cistina se transformă în lantionină. Lantionina este unicul acid aminic din cheratină care determină apariția legăturilor transversale tioeterice ce se formează în lîna tratată în mediu alcalin.

Apariția lantioninei în structura chimică a cheratinei schimbă mult proprietățile acesteia, mai ales solubilitatea în reactivii cu caracter reducător. Lantionina a fost izolată în anul 1941 din hidrolizatele lînii, care a suferit un tratament alcalin [2.12]. Prima sinteză a lantioninei a fost făcută de Schöberl [2.13] în anul 1947 ; a fost sintetizată și de către Du Digneaud și Brown. În lînă conținutul în cistină variază între 9,2 și 11,3%, iar conținutul în metionină este mult mai mic, de 0,6—0,7%. Unii cercetători [2.10] au pus în evidență mai mulți compuși cu sulf din hidrolizatele lînii, fără a indica în toate cazurile despre ce indivizi chimici este vorba.

Dintre acizii aminici heterociclici o importanță majoră prezintă triptofanul. Acest acid aminic se găsește în componența multor proteine naturale și determină apariția unor reacții caracteristice. Prin oxidarea cheratinei, triptofanul din componența ei se degradează.

Cercetările au arătat că triptofanul se găsește în două locuri diferite din structura fibrei de lînă [2.15]. Într-un caz triptofanul este localizat în fracțiunea morfologică exterioară sau intercelulară a lînii și este ușor atacat de reactivii chimici. În al doilea caz el se găsește în interiorul celulelor corticale și deci mai greu atacat de reactivi [2.27].

În cheratina lînii triptofanul se găsește între 1,7 și 2,2%. Unii autori consideră că procentul de triptofan scade cînd diametrul fibrei crește [2.16] ; această părere însă este contestată prin cercetările ulterioare efectuate de către Pedro Miró [2.17]. Datorită însă acțiunii intemperiilor cantitatea de triptofan este mai mică la vîrful fibrei de lînă decît la bază, deoarece acțiunea destructivă a acestora este mai intensă la vîrf [2.18]. Conținutul în triptofan din lînă poate fi determinat pe baza reacției de culoare cu aldehide [2.19].

2.3.5. TEORII ASUPRA STRUCTURII CHIMICE A PROTEINELOR

Proteinele sînt substanțe macromoleculare alcătuite de α-amino-acizi. În structura cheratinei din lînă s-au identificat 22 de α-amino-acizi, cei mai mulți fiind determinați și din punct de vedere cantitativ [2.20].

Cu studiul structurii chimice a materiilor proteice s-au ocupat în mod deosebit E. Fischer și F. Hofmeister încă la începutul secolului nostru (1902). Ei au emis părerea că moleculele proteinelor sînt alcătuite din catene polipeptidice lungi în care resturile de α-amino-acizi sînt unite între ele prin legături peptidice —CO—NH—. Această părere este fundamentată pe proprietatea α-amino-acizilor de a se condensa între ei intermolecular cînd se elimină apă dintre o grupă $—NH_2$ a unui amino-acid și o grupă —COOH a altei molecule de amino-acid. După denumirea legăturii —CO—NH— (legătura peptidică) și teoria elaborată de Fischer poartă denumirea de teoria peptidică sau teoria polipeptidică a structurii chimice a materiilor proteice. După această teorie cea mai generală structură a unei substanțe proteice se reprezintă în modul următor :

$$—NH—\underset{\displaystyle R_1}{CH}—CO—NH—\underset{\displaystyle R_2}{CH}—CO—\ldots\ldots NH—\underset{\displaystyle R_3}{CH}—CO—$$

În sprijinul acestei structuri stau următoarele fapte experimentale :

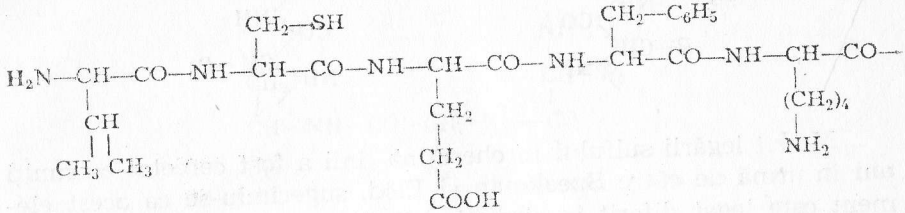
a. La hidroliză, indiferent de metoda folosită, se constată că odată cu eliberarea unei grupe —COOH apare și o grupă $—NH_2$, iar în cazul prolinei și oxiprolinei o grupă —NH—.

b. Efectuînd o hidroliză parțială a proteinelor se obține un amestec de peptide. Acestea se deosebesc de proteinele inițiale prin faptul că nu posedă proprietatea de a se denatura și nu sînt precipitate de sulfatul de amoniu. Din aceste amestecuri s-au izolat peptide cristalizate cu structură definită, aceasta constituind o dovadă suplimentară pentru existența legăturilor peptidice în proteinele inițiale. Fracțiuni polipeptidice s-au izolat și din lînă [2.21].

c. Teoria polipeptidică a lui Fischer a fost susținută și prin preparare de peptide sintetice, numai din α-amino-acizii aparținînd seriei sterice *L*. Aceste peptide sintetice sînt hidrolizate de enzime. Este însă bine cunoscut că enzimele se bucură de proprietatea numită **specificitate** în cel mai înalt grad. Enzimele proteolitice scindează hidrolitic numai legăturile peptidice formate între acizii aminici care aparțin seriei *L*. Faptul că aceleași enzime proteolitice scindează și proteinele naturale, demonstrează că și în structura acestora există grupări peptidice.

d. Substanțele macromoleculare cu structura polipeptidică dau spectre de raze *X* foarte asemănătoare cu proteinele naturale.

Din structura generală indicată mai sus rezultă că lanțurile polipeptidice sînt formate dintr-un număr mare de unități —CO—CH—NH— care se găsesc în fiecare α-amino-acid. Aceste lanțuri diferă între ele numai prin catenele laterale *R*. O fracțiune de lanț polipeptidic format din valină, cisteină, acid glutamic, tirozină și lizină, se reprezintă în modul următor :



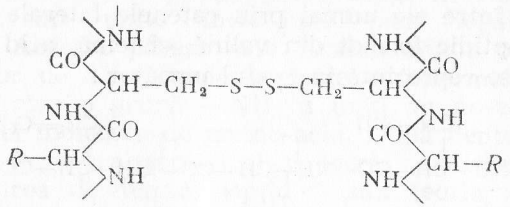
Se deduce cu ușurință că indiferent de lungimea lanțului polipeptidic, acesta va avea la un capăt o grupare aminică liberă, iar la celălalt o grupare acidă liberă.

Teoria dicetopiperazinică asupra structurii substanțelor proteice elaborată de N. D. Zelinski și Sadikov, nu a fost fundamentată experimental. Ciclurile dicetopiperazinice, presupuse ca existente în structura naturală a proteinelor, în realitate se formau în timpul preparării materialului proteic pentru analize.

Savantul român Haralamb Vasiliu, fost profesor de chimie agricolă al universității din Iași [2.22]) a emis în anul 1936—1937 o teorie deosebit de modernă asupra structurii materiilor proteice. Profesorul Vasiliu admite structura peptidică propusă de Emil Fischer, dar contestă teoria dicetopiperazinică elaborată de Zelinski. Vasiliu concepe că în molecula substanțelor proteice există și alte tipuri de legături chimice în afară de legăturile peptidice, ca de exemplu : legături cistinice, legături între grupele carboxilice și aminice sau iminice. Haralamb Vasiliu a fost unul dintre primii autori care atribuie moleculelor substanțelor proteice structură spațială, poliplană, în formă de spirală (formă helicoidală) [2.23]. Ipotezele profesorului Vasiliu, cu totul originale pentru vremea aceea, au fost confirmate prin cercetări ulterioare și apar în concepțiile actuale privind structura chimică a proteinelor, așa cum sînt teoriile moderne ale lui Pauling și Corey.

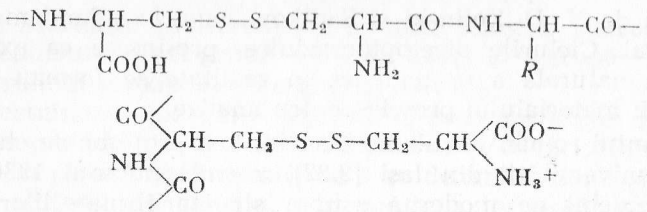
Într-adevăr în afară de legătura peptidică —CO—NH— și legătura —S—S— nu s-a descoperit un alt tip de legătură covalentă

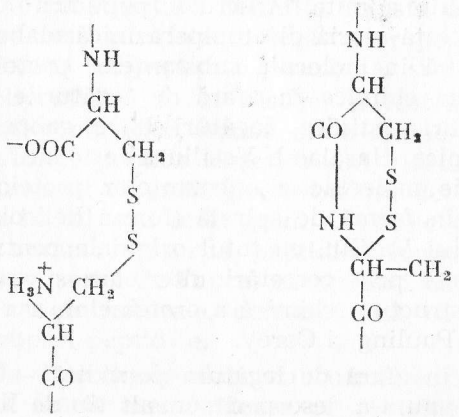
între resturile de amino-acizi din macromoleculele proteice. În cheratina lînii și părurilor, cistina unește prin legături covalente două lanțuri peptidice diferite, conform schemei :



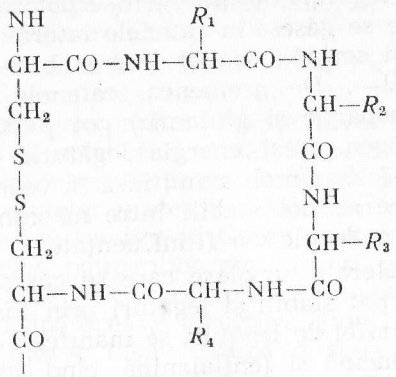
Modul legării sulfului în cheratina lînii a fost cercetat cu mulți ani în urmă de către Speakman și Elöd, sugerîndu-se că acest element este legat diferit în cheratina lînii [2.24], [2.25].

Cercetările au arătat că cistina poate acupa poziții diferite în structura cheratinei. În afară de poziția indicată mai sus, acest acid aminic se poate găsi și în următoarele structuri :





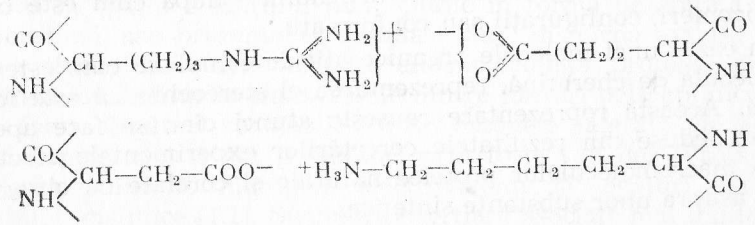
Cistina poate fi conținută în lanțul polipeptidic, dar și într-un inel peptidic, analog insulinei [2.26], așa precum se indică mai jos :



Indiferent de poziția ei în catenă, M-Leveau [1.41] a ajuns la concluzia că cistina se găsește în aceeași proporție în cele două fracțiuni corticale ale fibrei de lînă. Pe baza cercetărilor histochimice, la aceeași concluzie a ajuns și Ryder.

Legătura cistinică este foarte sensibilă la reactivi alcalini, reducători, oxidanți [2.28], [2.29], cînd se produce scindarea ei.

În afară de legătura transversală cistinică în conformitate cu ipoteza lui Speakman [2.30], [2.31], în structura cheratinei se mai întîlnește și electrovalența, care leagă de asemenea două catene polipeptidice. Această legătură este de natură electrostatică și se stabilește între o grupare bazică și una acidă, grupări care aparțin la catene diferite. Pot participa la formarea unei astfel de legături resturile de acid glutamic și aspartic ca anioni și resturile de arginină și lizină în calitate de cationi.



Prezența legăturilor transversale face ca cheratina să fie greu solubilă. Fibroina, căreia îi lipsesc legăturile transversale de tipul cistinei, este mai repede dizolvată decît cheratina, de către aceiași solvenți.

În afară de legăturile transversale cistinice și electrovalente, între lanțurile polipeptidice ale cheratinei se stabilesc și legături de hidrogen. Aceste legături de hidrogen se pot stabili între grupele polare nedisociate ce se găsesc în catenele laterale, ca în cazul resturilor de tirozină și serină ; se pot însă stabili și între grupările peptidice —CO—NH—. De asemenea, catenele laterale ale acizilor dicarboxilici (aspartic și glutamic) pot participa la formarea legăturilor de hidrogen. Deși energia legăturii de hidrogen este mică, de ordinul 4—7 Kcal/mol, avînd însă în vedere numărul mare al acestor legături ce se pot stabili între macromolecule fibrilare, proprietățile acestor molecule vor fi influențate.

Între catenele laterale nepolare care se găsesc pe lanțul principal polipeptidic se pot stabili și legături prin forțe de atracție de tip van der Waals. Astfel de legături se manifestă între resturile de valină, leucină, izoleucină și fenilalanină, cînd acești acizi aminici se găsesc încatenați în lanțuri polipeptidice diferite.

Un lanț macromolecular polipeptidic din lînă poate conține și peste 1 000 de resturi de acizi aminici încatenați. În fibra de lînă se găsesc în jur de 500 000 000 lanțuri macromoleculare polipeptidice, filiforme, orientate aproximativ paralel cu axul fibrei [2.32].

2.4. STEREOCHIMIA CHERATINEI

2.4.1. ASPECTE GENERALE

Toate moleculele substanțelor organice, inclusiv cele mai simple, au o structură spațială proprie. În cazul moleculelor mai complexe pot exista mai multe stereostructuri, numite după cum este cazul, stereoizomeri, configurații sau conformații.

În cazul unei molecule organice atît de complexe cum este macromolecula de cheratină, reprezentarea ei stereochimică este foarte dificilă. Această reprezentare reușește atunci cînd se face apel la modele, deduse din rezultatele cercetărilor experimentale efectuate asupra macromoleculelor proteice naturale și corelate cu observații făcute asupra unor substanțe sintetice.

Studii privind reprezentarea în spațiu a proteinelor au fost făcute de Herzog și Janke [2.33] încă din anul 1920. Mai tîrziu, în anul 1928, Meyer și Mark au întreprins studii asupra proteinelor fibroase, în special privind reprezentarea spațială a fibroinei [2.34].

Aceste studii au scos în evidență existența zonelor cristaline ale materiilor fibroase proteice și a zonelor amorfe, ceea ce s-a constatat și prin cercetări ulterioare [2.35].

Rezultate concludente privind stereochimia proteinelor și în mod deosebit a cheratinelor, s-au obținut prin investigații întreprinse pe cale roentgenografică. Aceste investigații au fost inițiate de către Astbury și colaboratorii săi în anul 1931. Ele au pus în evidență analogia dintre stereostructura cheratinei din lînă și păruri și cea a moleculelor proteice [2.45]. Prin cercetările roentgenografice întreprinse de Pauling și Corey asupra insulinei [2.36], precum și asupra unor polipeptide sintetice și proteine naturale, s-a ajuns la concluzia că macromoleculele proteice au o structură spațială helicoidală. După această structură, atomii din lanțul polipeptidic principal se găsesc dispuși după o spirală, în plane diferite. Macromolecula are o configurație tridimensională.

Studiile roentgenografice asupra materiilor proteice au dus la concluzia că se pot distinge patru grade structurale privind nivelul de organizare a acestor substanțe complexe. Acestea au fost denumite structuri primare, secundare, terțiare și cuaternare [2.5]. Academicianul Nenițescu a emis părerea că pentru ultimile trei, denumirea de conformație ar fi mai corectă decît cea de structură. Această opinie este întrutotul justificată.

Prin structura primară a unei proteine se înțelege succesiunea de α-amino-acizi care formează catena polipeptidică, în conformitate cu teoria lui Fischer. Structura secundară a unei substanțe proteice este determinată de aranjarea în spațiu a lanțului polipeptidic și a legăturilor care apar între resturile de acizi aminici (legături de hidrogen). Un exemplu de structură secundară îl constituie dispunerea în spațiu a lanțului polipeptidic în formă de spirală (cazul α -cheratinei) sau prezentarea aceluiași lanț în formă extinsă (cazul β -cheratinei). Structurile terțiare ale moleculelor proteice sînt determinate de legăturile transversale dintre lanțuri polipeptidice diferite. Aceste legături se stabilesc prin catenele laterale ale acizilor aminici încatenați și pot fi legături prin forțe van der Waals, legături prin punți de hidrogen, electrovalențe și legături covalente prin punți cistinice [1.1]. Structurile terțiare asociate mai multe între ele, determină formarea unor agregate mai complicate, cunoscute sub numele de structuri cuaternare. Structurile cuaternare sînt caracteristice numai pentru anumite proteine ca : hemoglobina, mioglobina, insulina. Structura fibrilară a cheratinei se consideră drept structură cuaternară.

2.4.2. STRUCTURA TRIDIMENSIONALĂ A CHERATINEI

Structura tridimensională a cheratinei a putut fi elucidată datorită lucrărilor lui Pauling și Corey, care au stabilit condițiile pentru prepararea unor modele și au găsit datele necesare unei astfel de reprezentări [2.6]. Pauling și Corey au arătat că toți α-aminoacizii din catenele polipeptidice au configurația *L*. Atomii care compun legătura peptidică se găsesc în același plan. Modelul de aranjare a lanțurilor polipeptidice trebuie să permită stabilirea unui număr maxim de legături prin punți de hidrogen, încît configurația să fie stabilă. Într-o catenă polipeptidică perioada de identitate este de 7,23 Å. Prin perioadă de identitate se înțelege distanța pe care se întind două resturi de amino-acid, așa precum se indică în figura 18.

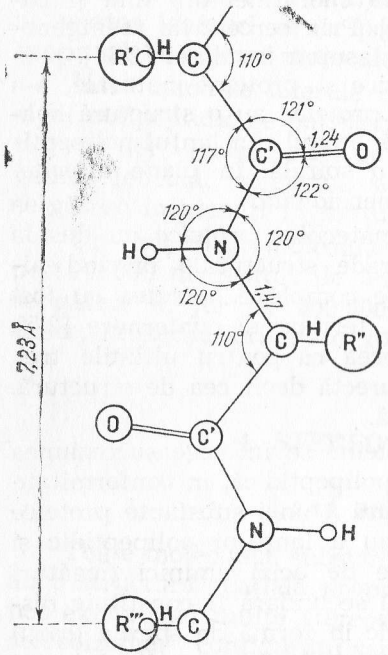


Fig. 18. Catenă polipeptidică complet extinsă.

În scrierea lanțurilor polipeptidice trebuie să se țină cont de unghiurile de valență, încît acest lanț apare sub formă de zig-zag. Între grupările carbonilice $>C=O$ și grupările azot-hidrogen —NH— din altă catenă vecină se stabilesc legături de hidrogen, rezultînd un grilaj polipeptidic [2.37], așa precum se găsește în structura β-cheratinei. În spațiu acest grilaj este pliat, deoarece planurile care conțin grupările peptidice formează împreună anumite unghiuri. În acest caz trebuie conceput că atomul de carbon α face parte în același timp din două planuri diferite, sau mai bine, se găsește la intersecția celor două planuri consecutive ca în figura 19, unde se reprezintă o structură pliantă.

Deoarece lanțul polipeptidic are o configurație helicoidală, legăturile de hidrogen se pot stabili și între resturile libere ale aminoacizilor, aparținînd lanțurilor vecine. Aceste legături asigură stabilitatea structurilor tip elice [2.38]. Prin stabilirea și a celorlalte legături între lanțurile polipeptidice (legături prin forțe van der

Waals, electrovalente și legături covalente) apare structura terțiară a cheratinei.

Cercetările roentgenografice întreprinse de Astbury au dus la concluzia că apar două roentgenograme diferite. Una, obținută în

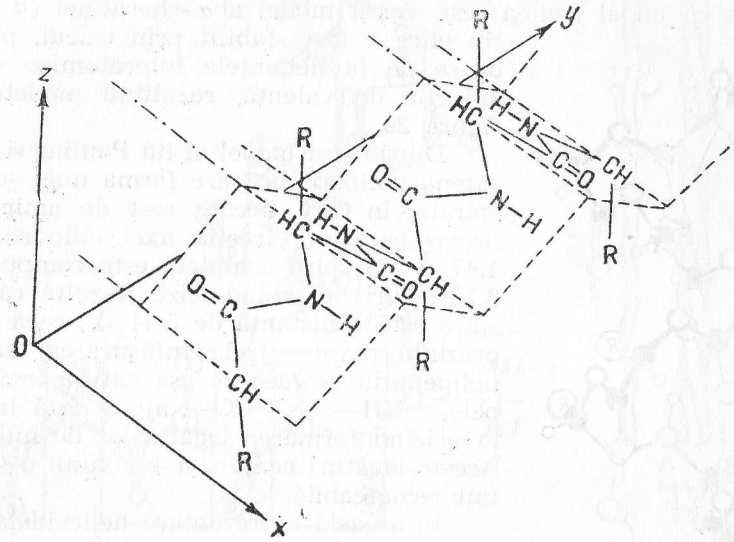


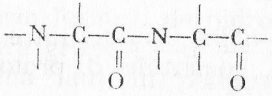
Fig. 19. Structura pliantă a lanțului polipeptidic.

cazul fibrei de lînă obișnuită, neîntinsă, care corespunde configurației de α-cheratină; a doua roentgenogramă este obținută în cazul fibrei de lînă întinsă și corespunde configurației de β-cheratină.

2.4.3. STRUCTURA α-CHERATINEI

În structura α-cheratinei, catena polipeptidică se consideră înfășurată pe suprafața unui cilindru, încît capătă forma unei spirale sau forma helicoidală. Funcție de orientarea catenei, forma helicoidală poate fi elice α-dreapta, dacă are sensul unui șurub cu pasul spre dreapta sau elice α-stînga, cînd forma helicoidală are sensul unui șurub cu pasul spre stînga.

Spirele elicei sînt formate din succesiunea atomilor:



Aceste spire sînt menținute în starea lor încolăcită prin forțe de atracție dirijate din spiră în spiră, concretizate prin punți de hidrogen. Sub efectul tracțiunilor exersate în lungul axei, spirele pot să se deplieze în mod reversibil [2.39]. În lanțul polipeptidic al cheratinei fiecare rest de amino-acid este unit prin punți de hidrogen cu un al treilea rest. Acest model al α-cheratinei (α-helix) tip elice a fost stabilit prin calcul, pornindu-se de la distanțele interatomice și unghiurile de valență, rezultînd modelul din figura 20.

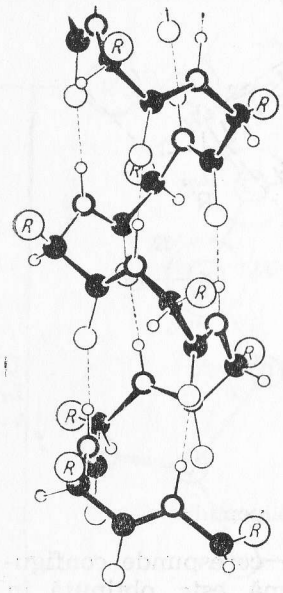


Fig. 20. Modelul α-cheratinei.

După acest model al lui Pauling și Corey catena polipeptidică are forma unei scări în spirală, în care fiecare rest de amino-acid progresează în direcția axei cilindrului cu 1,47 Å. O spiră completă este compusă din 3,7 resturi de amino-acizi. Rezultă că între spire este o distanță de 5,44 Å, ceea ce reprezintă pasul spirei. Înfășurarea lanțului polipeptidic se face de așa natură încît grupele —NH— și —CO— ajung față în față, favorizînd formarea legăturilor de hidrogen. Aceste legături conferă α-helixului o stabilitate remarcabilă.

În această reprezentare helicoidală catenele laterale sînt proeminente spre exterior. Diametrul elicei este de 10,5 Å, iar diametrul cilindrului interior format numai din lanțul polipeptidic este puțin mai mare de 4 Å. Forma în spirală conferă macromoleculei cheratinice o elasticitate deosebit de ridicată [2.44].

În figura 21 se prezintă schematic modul de aranjare a α-helixului după Pauling și Corey [2.40]. Din această schemă se deduce modul de aranjare reciprocă a atomilor în această conformație; se poate observa că atomii care formează grupa peptidică —CO—NH— sînt totdeauna coplanari. De asemenea se observă configurația tetraedrică a atomului de carbon. Rotația în plan vectorial cu 100° a planului care conține gruparea peptidică, înspre atomul de carbon α, este însoțită și de o mișcare de translație de 1,5 Å în direcția axei verticale.

Trei configurații α-helix așezate între ele în modul așezării firelor dintr-o frînghie, constituie o protofibrilă. Un număr de

minimum nouă protofibrile împachetate împreună formează o microfibrilă. Această aranjare fibrilară a cheratinei ilustrată în figura 22, constituie structura cuaternară a cheratinei.

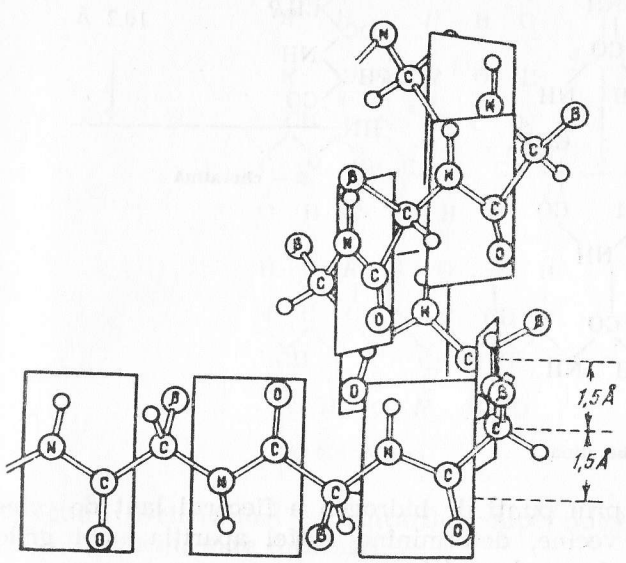


Fig. 21. Aranjarea α-helixului după Pauling și Corey.

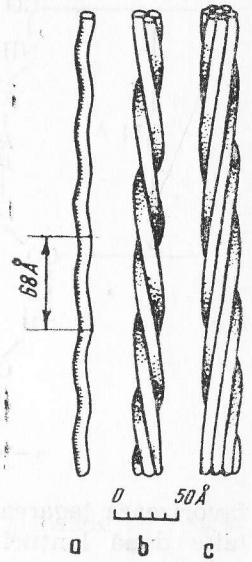


Fig. 22. Prezentarea unei protofibrile.

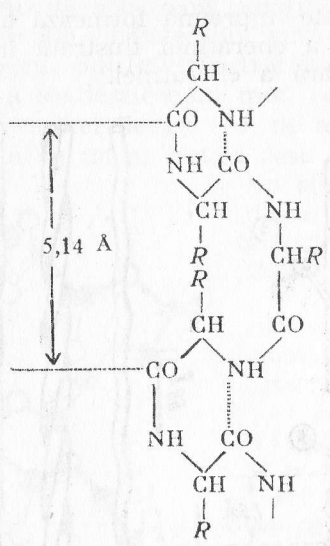
2.4.4. STRUCTURA β-CHERATINEI

Fibra de lînă ținută în apă rece și apoi supusă la întindere, se alungește cu 50—70%, revenind la lungimea inițială cînd încetează solicitarea. Fibra ținută în apă caldă sau în soluții alcaline diluate se alungește prin întindere cu un procent de 100%. În cursul alungirii roentgenograma se modifică, iar la întindere maximă, roentgenograma obținută este caracteristică formei de β-cheratină.

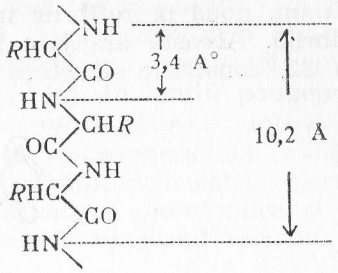
O reprezentare foarte simplă a structurilor corespunzătoare formei α și formei β-cheratină este dată în schema următoare [2.41].

Din această reprezentare se poate interpreta că în forma de α-cheratină există cicluri false de dicetopiperazină.

β-cheratină este alcătuită din catene polipeptidice, avînd orientarea paralelă și unite prin legături de hidrogen. Aceste legături de hidrogen se stabilesc între grupele —CO— și —NH— care aparțin lanțurilor diferite. Forma lanțului polipeptidic fiind în zig-zag,



α — cheratină

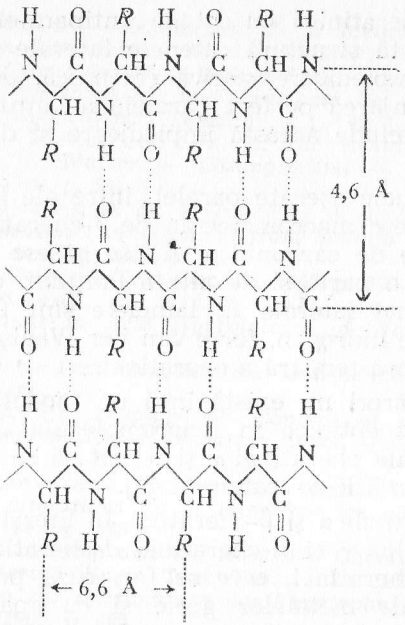


β — cheratină

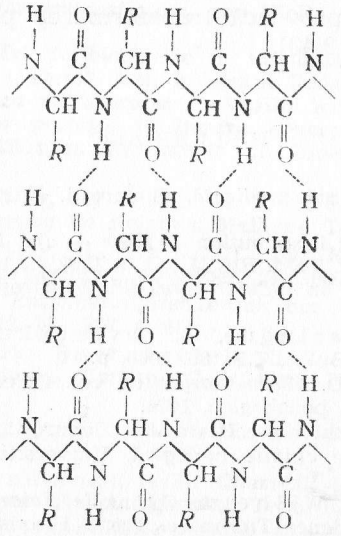
favorizează legarea prin punți de hidrogen a fiecărui lanț de celelalte două lanțuri vecine, determinînd astfel apariția unei grile polipeptidice, ca în schema de mai jos :

Mai multe catene polipeptidice orînduite paralel și găsindu-se în același plan formează o lamelă. Din studiul spectrului β-cheratinic s-a dedus că distanța între două lanțuri polipeptidice este de 4,6 Å, aceasta fiind considerată perpendiculară pe direcția principală. Perioada de identitate, considerată în sensul catenei polipeptidice este de 6,6 Å. Ținînd cont că grupările de atomi —CO—NH— se găsesc în același plan, resturile *R* ale amino-acizilor se găsesc în poziții trans față de acest plan, încît ies alternativ de-o parte și de alta a lanțului polipeptidic. Și din prezentarea de mai sus se poate interpreta că acizii aminici formează cicluri false de dicetopiperazină.

În afară de modelul încrețit al β-cheratinei, ca în schema de mai sus, în care lanțurile polipeptidice nu sînt paralele, se mai cunoaște o structură secundară pentru β-cheratină, formată din lanțuri polipeptidice dispuse perfect paralel unele față de altele. Caracteristicile acestui model, propus de asemenea de Pauling și Corey, sînt identice cu ale modelului încrețit (cu catenele antiparalele).



Structura β-cheratinei cu lanțurile polipeptidice paralele se reprezintă în schema care urmează :



Structura β-cheratinică cu catene antiparalele, este mai puțin probabilă. În această structură catenele laterale *R*, uneori voluminoase, duc la o împiedicare sterică reciprocă, deci la o structură mai nestabilă. Aranjarea perfect paralelă a lanțurilor, într-o structură secundară, exclude această împiedicare și deci permite o mai mare stabilitate.

Mai multe lamele așezate paralel, între ele fiind o distanță de cca. 10 Å, alcătuiesc macromolecula de β-cheratină. Catenele laterale *R* și *H* legate de carbonul α, nu se găsesc în planul lanțului polipeptidic, ci de o parte și de alta a lanțului, deci între lamele. După natura catenei laterale *R*, lamelele sînt unite prin electrovalențe, legături de hidrogen, forțe van der Waals și punți cistinice ; apare astfel structura terțiară a cheratinei.

După unele păreri nu există încă un model definitiv al aranjării catenelor polipeptidice în macromolecula cheratinei. Aceste două conformații ale cheratinei α și β pot să se transforme una în alta, în anumite condiții de tratare [2.42].

În afară de formele α și β-cheratină, în literatură este semnalată și existența formelor γ și *d*-cheratină. *d*-cheratina este un produs de degradare al cheratinei, care se formează prin reacția lînii cu acizi, cu săruri ale metalelor grele și cu apa oxigenată. Acest produs de degradare, identificat pe cale roentgenografică este înrudit cu albumina denaturată din ou [2.25]. Produsul *d*-cheratină se mai formează prin tratarea lînii cu bisulfit de sodiu ; de asemenea apa la fierbere provoacă transformarea părților cristaline ale fibrei în *d*-cheratină [2.43].

BIBLIOGRAFIE

2.1. Manta, I. *Biochimie medicală*, București. Editura didactică și pedagogică, 1965.

2.2. Bendit, E. G. *The Distribution of High — and Low — Sulfur Fractions*

2.31. Speakman, J. B., Hirst, M. C. Nature. 127, 1931, p. 665.
2.32. Ionescu-Muscel, I. *Posibilităţi de îmbunătăţire a lînii prin modificări în structura cheratinei.* Industria textilă, 2, 1953, p. 36.
2.33. Herzog, R. O., Jancke, W. *Über den physikalischen Aufbau einiger hochmolekularen organische Verbindungen.* Ber. deut. chem. Ges., 53, 1920, p. 2162.
2.34. Meyer, K. H., Mark, H. *Uber den Aufbau des Seiden — Fibroins.* Ber. deut. chem. Ges., 61, 1928, p. 1932.
2.35. Skertchly, A. *Investigations on Crystalographic Changes Occuring in Wool Keratin During Chemical Modification, with Particular Reference to Finishing Processes.* J. Text. Inst., 51, 12, Part I, 1960, p. T 528.
2.36. Mauro, A. *Chimica della fibre di lana.* Laniera, 11, 1976, p. 787.
2.37. Tamaş, V. *Biochimie animală.* Bucureşti, editura didactică şi pedagogică. 1975.
2.38. Cotăescu, I. *Materia vie.* Bucureşti, editura ştiinţifică, 1968.
2.39. **** *La structure de la laine et ses altérations chimiques au cours des traitements industriels.* Bull. I.T.F., 76, 1958, p. 109.
2.40. Pauling, L., Corey, R. B., Proc. Inter. Wool Textile Res. Conf. Australia, 1955, C.S.I.R.O., Melbourne. B, 1956, p. 249.
2.41. Champetier, G., *La chimie macromoléculaire et les textiles.* Bull. I.T.F., 4, 1947, p. 115.
2.42. Skertchly. A., Woods, H. J. *The α-β Transformation in Keratin.* J. Text. Inst., 51, 12, Part. I. 1960, p. T 517.
2.43. Zahn, H. *Veränderungen der Wolle durch chemische und thermische Einwirkungen.* Melliand. Textilber, 31, 1950, p. 481.
2.44. Montiero, B. *Lãs de portugal.* Lanificios, 229—230, 1969, p. 29.
2.45. Astbury, W. T. *Die Molekularstruktur der Wolle, wie sie sich durch die Untersuchungen mit Röntgenstrahlen darstellt.* Melliand Textilber., 16, 1935, p. 1.
2.46. Lindley, H., Gillespie, J. M., Rowlands, R. J. *A Critique of Some Hypotheses Relating to the Heterogeneity of the High — Sulphur Proteins of Wool.* J. Text. Inst., 61, 4, 1970, p. 157.

Capitolul III

PROPRIETĂŢI GENERALE ALE FIBREI DE LÎNĂ

Proprietăţile mecanice, fizice şi chimice ale unei substanţe sînt determinate de structura chimică a moleculei care stă la baza substanţei considerate. În cazul fibrei de lînă proprietăţile ei generale sînt determinate nu numai de structura chimică, ci şi de structura supramoleculară, precum şi de particularităţile ei morfologice. Atît structura chimică a macromoleculei de cheratină care alcătuieşte

fibra de lînă cît şi morfologia şi histologia fibrei sînt deosebit de complexe ; rezultă că şi proprietăţile fizico-chimice şi mecanice ale acestui produs sînt complexe, multiple şi variate [3.1.]. În procesele de prelucrare tehnologică a lînii, factorii fizico-chimici cu care ea vine în contact modifică într-un anumit grad unele din proprietăţile fibrei. În studiul proprietăţilor lînii crude şi a lînii care a suferit unele procese mecanice, fizice sau chimice, trebuie să se facă apel la structura chimică a cheratinei şi la morfologia şi histologia fibrei.

3.1. PROPRIETĂŢI MECANICE ALE FIBREI DE LÎNĂ

Dintre proprietăţile mecanice ale fibrei de lînă prezintă importanţă deosebită pentru practică rezistenţa şi elasticitatea. De aceste proprietăţi depinde durata de folosire a materialelor din lînă.

Atît rezistenţa cît şi elasticitatea sînt maxime pentru fibra crudă, ele fiind proprietăţi care apar în cursul formării şi dezvoltării fibrei. Prin acţiunea agenţilor fizico-chimici exteriori şi a solicitărilor mecanice, aceste proprietăţi se reduc în mod treptat. Elasticitatea şi rezistenţa sînt defavorizate de condiţiile necorespunzătoare de alimentare şi întreţinere a oilor, precum şi de depozitarea lînii în condiţiile improprii [1.4].

Prin **rezistenţa** mecanică a fibrei de lînă se înţelege proprietatea acesteia de a suporta anumite solicitări exterioare. Rezistenţa mecanică se exprimă în Kgf/mm² şi este determinată de stratul cortical al fibrei. Rezistenţa la rupere a fibrei depinde de diametrul său. Lîna fină are rezistenţa specifică mai ridicată decît lîna grosieră, cu diametrul mai mare. Diametrul fibrei de lînă este foarte variabil de-a lungul fibrei întregi [3.2.]. Această variaţie se explică prin modificările condiţiilor de viaţă a animalului, în timpul creşterii fibrei.

Prelucrările în medii umede şi în vapori de apă duc la scăderea rezistenţei fibrei. De asemenea prin tratarea termică a lînii la temperatura de cca 150°, rezistenţa ei scade. Rezistenţa specifică a lînii variază între 10 şi 33 Kgf/mm² [3.3]. Rezistenţa specifică a lînii recoltată de la oi bolnave este mult mai mică.

Rezistenţa mecanică a fibrei este determinată de existenţa legăturilor transversale dintre lanţurile polipeptidice, a electrovalenţelor şi apoi de legăturile de hidrogen stabilite între configuraţiile α-helix dintr-o microfibrilă. Introducerea de noi legături transversale determină o creştere a rezistenţei fibrei. Astfel, prin tratare cu

formol, se consolidează structura tridimensională a cheratinei [3.4] încît aceasta devine mai rezistentă la diferite solicitări. Dacă însă lîna suferă un tratament alcalin, în anumite condiții, are loc distrugerea punților de hidrogen, a electrovalențelor și a legăturilor cistinice, ceea ce duce la micșorarea rezistenței fibrei [3.5].

Rezistența la rupere a fibrei depinde și de umiditate. Cu cît umiditatea este mai mare, cu atît rezistența la tracțiune descrește [3.9]. Determinarea rezistenței la rupere a fibrelor se face cu dinamometrul pentru fibre. Ruperea este precedată de alungirea fibrei și corelația dintre rezistența la rupere și alungire este redată de curba forță-alungire.

Dacă se trasează curbele forță-alungire, variindu-se starea higrometrică a fibrelor și temperatura la care are loc experiența, se obțin diferențe importante, privind forma curbelor obținute.

În cazul cînd determinările forță-alungire s-au făcut la temperatura de 25°, pentru diferite umidități, rezultă curbele din figura 23. În această figură, alungirea s-a notat în ordonată, iar forța în abscisă. Determinările s-au făcut pentru mai multe stări de umiditate ale fibrei, cuprinse între 0 și 100%.

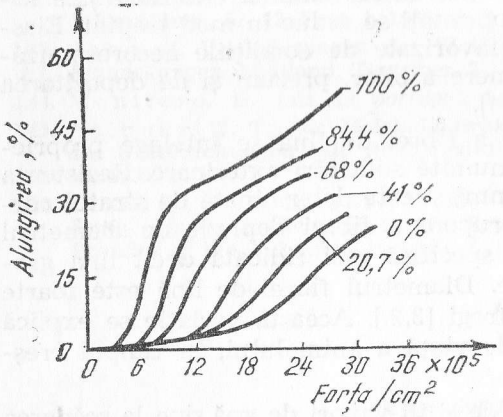


Fig. 23. Curbe forță-alungire, la diferite grade de umiditate.

Se observă că formele curbelor din figura 23 diferă funcție de gradul de umiditate. Un grad de umiditate mai ridicat determină creșterea alungirii la rupere și scăderea forței suportată de fibră.

Se pot distinge trei regiuni principale ale curbei forță-alungire [1.44] : regiunea Hooke, în interiorul căreia forța aplicată este proporțională cu întinderea. Această regiune începe din origine și ajunge pînă la o întindere de 2—5%, funcție de starea de umiditate a fibrei. Urmează apoi, pentru toate curbele din figura 23, o schimbare de pantă care se menține pînă la alungirea de aproximativ 30%. Se observă că pentru această regiune, panta curbei este mică, adică pentru o forță mică avem o întindere mare. Peste alungirea de 30% apare

un domeniu în care curbele au o pantă mai ridicată și care se întinde pînă la alungirea de rupere a fibrei. În această parte a curbelor, pentru o întindere mai mare de peste 30%, este necesară o forță mult mai ridicată. Rezistența și alungirea sînt influențate de temperatură și starea de umiditate.

În zona Hooke întinderea se atribuie deplasării lanțurilor polipeptidice, unele față de altele, cînd se rup legăturile slabe, ca punțile de hidrogen și forțele van der Waals. Se consideră că această regiune din curbă descrie o deformare elastică a fibrei.

În zona a doua, cînd se depășește alungirea de 5%, se admite că are loc o etirare a lanțurilor polipeptidice și α-cheratina începe să se transforme, apărînd un stadiu intermediar între formele α și β -cheratină. Legăturile slabe sînt rupte și dacă întinderea a avut loc într-un timp scurt și în stare de umiditate ridicată, procesul este reversibil [1.44].

Peste alungirea de 30% se observă un punct de inflexiune pe curbe, forța crește cu alungirea, ceea ce se explică prin intrarea în joc a noi legături chimice mai puternice, care se opun etirării lanțurilor polipeptidice. Ruperea acestor legături necesită o forță mai ridicată. Astfel de legături sînt legăturile electrovalente dintre lanțurile polipeptidice și legăturile cistinice.

Rezultatele determinărilor dinamometrice se pot interpreta ținînd seama și de modelul structural al fibrei propus de Feughelman [1.59] după care în microfibrile se disting zonele *X* și *Y*.

În stare umedă rezistența la întindere se datorește în special structurii fibrilare, deoarece matricea, acceptînd mult mai ușor moleculele de apă, se umflă mult și pierde rezistența mecanică. Prin întindere, zonele *X*, avînd legături mai slabe între microfibrile, permit trecerea α cheratinei în β-cheratină. Atunci cînd întinderea crește peste 30%, zonele *Y* caracterizate prin legături mai puternice între microfibrile, încep și ele să permită transformarea α-cheratinei în forma β, fiind însă necesară o forță de întindere mai mare.

Dacă se urmărește alura curbei sarcină-alungire în cazul fibrei de lînă, se constată că aceasta nu este identică cu aceea care apare cînd fenomenul are loc în sens invers, așa precum se observă în figura 24.

Figura 24 reprezintă practic fenomenul de histerezis în cazul fibrei de lînă. În această figură se indică în ordonată întinderea %, iar în abscisă forța în g/cm^2. Ca și în cazul altor fenomene de histerezis se observă și în cazul liniei rămînerea în urmă a întinderii față de scăderea forței care a determinat-o [3.19], neexistînd reversibilitate. Suprafața cuprinsă între cele două curbe numită ciclul de

histerezis, este proporțională cu lucrul mecanic care a fost transformat în căldură. Fenomene de histerezis se observă și în cazul altor procese la care participă fibra de lînă.

Proprietățile mecanice ale fibrelor de lînă sînt influențate de acțiunea agenților chimici. Astfel rezistența la frecare, rezistența la întindere și alungirea scad în cazul cînd lîna a suferit un tratament chimic în mediu acid, alcalin, oxidant sau reducător [3.10]. Această acțiune este mai accentuată cînd tratarea chimică afectează puntea cistinică, ca în cazul tratării lînii cu apă oxigenată sau cu acid tioglicolic. S-a constatat că lungimea catenei polipeptidice nu influențează direct modificările proprietăților mecanice. Aceasta se explică prin faptul că proprietățile mecanice nu depind direct de lungimea medie a catenei polipeptidice, ci depind de caracteristicile structurii supramoleculare, structură care poate fi modificată diferit, funcție de natura tratamentului chimic suferit de lînă.

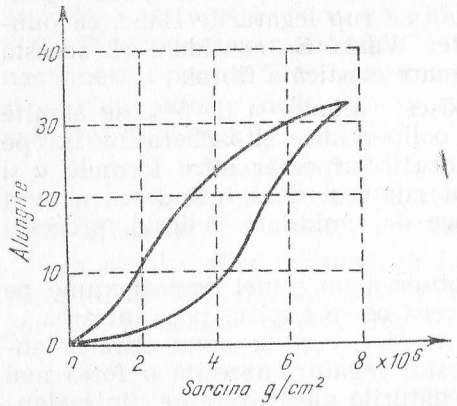


Fig. 24. Curbe : sarcină-alungire și curba histerezis.

Elasticitatea este proprietatea unor corpuri de a reveni la forma și dimensiunile inițiale, după dispariția acțiunilor exterioare care au produs deformările. Proprietățile elastice ale corpurilor se datoresc acțiunii forțelor intermoleculare, care rămîn în echilibru numai pentru anumite configurații.

În cazul lînii, elasticitatea conferă articolelor rezistență și moliciune în timpul utilizării lor. Elasticitatea lînii poate fi considerată din mai multe puncte de vedere : elasticitatea de volum, elasticitatea ondulațiilor și elasticitatea la întindere.

Elasticitatea de volum se manifestă prin proprietatea ca o cantitate de lînă de un anumit volum, după compresie să revină la volumul inițial, indiferent de durata și forța care a acționat. Lîna degradată nu manifestă suficientă elasticitate de volum.

Elasticitatea ondulațiilor se manifestă prin aceea că acestea își revin spontan, dacă fibra de lînă a fost tensionată, pentru o durată scurtă, de o forță slabă.

Prin elasticitate la întindere se înțelege proprietatea fibrei de lînă de a-și schimba lungimea sub influența unei tracțiuni ce se exercită în sensul axei fibrei și de a reveni la lungimea naturală, după încetarea tracțiunii exterioare. Elasticitatea fibrelor de lînă se poate măsura cu aparate special construite în acest scop [3.6].

Proprietățile elastice ale fibrei de lînă sînt determinate de structura sa [3.7]. Aceste proprietăți au fost cercetate de către Bonès și Sikorski [3.13] avînd în vedere structura bilaterală a fibrei. Ei au arătat că nu este nici o corelație între cantitatea de material ortocortical sau paracortical din fibră și proprietățile ei elastice. Atunci cînd apar schimbări ale numărului de legături cistinice care unesc catene polipeptidice diferite, apar și variații ale proprietăților elastice ale fibrei [3.21]. Este puțin probabil ca resturile care alcătuiesc catenele laterale ale lanțurilor principale să aibă efect important asupra proprietăților elastice ale fibrei [3.23].

3.2. PROPRIETĂȚI FIZICE ALE FIBREI DE LÎNĂ

Principalele proprietăți fizice ale fibrei de lînă sînt : lungimea, grosimea, ondulația, culoarea, luciul, higroscopicitatea, proprietățile electrice și altele.

Lungimea unei fibre de lînă depinde de natura hranei administrată animalului, de rasă și de sex. Desigur că această proprietate depinde și de timpul dintre două recoltări consecutive ale lînii. Nu se cunosc diferențe privind lungimea fibrei funcție de vîrstă.

La o fibră de lînă se distinge lungimea naturală și lungimea reală. Prima se definește prin distanța dintre capetele fibrei fără a fi deranjate ondulațiile fibrei, iar lungimea reală reprezintă distanța dintre capetele fibrei cînd ondulațiile sînt îndreptate, fără ca fibra să fie întinsă. Se înțelege că lungimea reală este mai mare decît lungimea naturală. Aceste caracteristici sînt de o deosebită importanță pentru practică.

Lungimea fibrei de lînă recoltată de la masculi este totdeauna mai mare. De asemenea lungimea lînurilor grosiere este mai mare decît a lînurilor fine. Această mărime fizică diferă și pe corpul aceluiași animal [1.4].

Luînd drept criteriu lungimea medie a fibrelor, lîna se clasifică în trei categorii : lînă scurtă, mijlocie și lungă. Lîna scurtă are lungimea fibrelor cuprinsă între 3 și 6 cm, lîna mijlocie între 6—10 cm, iar lîna lungă depășește 10 cm și poate ajunge la 30—40 cm.

După rasa căreia îi aparține animalul, lungimea medie a fibrelor este următoarea :

— fibra de lînă merinos	5— 8 cm
— fibra de lînă spancă	5—10 cm
— fibra de lînă țigaie	6—12 cm
— fibra de lînă stogoșă	8—16 cm
— fibra de lînă țurcană	20—30 cm

Funcție de lungimea fibrei se alege și destinația practică a lînii respective.

Grosimea fibrei de lînă este o altă caracteristică de mare importanță tehnologică. Această proprietate influențează în mare măsură capacitatea de filare a lînii.

Grosimea fibrei este influențată de hrană, climă, sex, rasă și de vîrsta animalului. Totdeauna lîna de calitate superioară are diametrul fibrei mai mic. De asemenea diametrul fibrelor recoltate de la oi tinere este mai mic decît diametrul fibrelor recoltate de la oi bătrîne aparținînd aceleeași rase.

Lîna obținută prin tunderea mieilor are cel mai mic diametru și este de o finețe particulară. Dacă animalul este insuficient îngrijit, în diametrul fibrei apar discontinuități, fibra formîndu-se cu zone mai subțiri. În aceste zone rezistența și ondulațiile fibrei sînt inferioare.

Lîna berbecilor are diametrul mai mare și prezintă mai puține discontinuități decît lîna oilor. Finețea lînii se exprimă funcție de diametrul acesteia, exprimat în microni. Lîna merinos prezintă cel mai mare grad de finețe, avînd diametrul între 17 și 24 μ ; lîna țurcană este de finețe inferioară, avînd diametrul de 32—37μ. Lîna de finețe mijlocie are diametrul cuprins între 24—28 μ [3.18]. Diametrul fibrei influențează direct proprietățile mecanice ale acesteia ; astfel rezistența la rupere și alungirea la rupere în general cresc cu creșterea diametrului fibrei [3.24].

Cînd o fibră de lînă are același diametru pe întreaga lungime, aceeași formă și frecvență a ondulațiilor, aceeași cantitate de usuc, aceeași suplețe și solzi identici, se spune că este o fibră uniformă. Această proprietate numită uniformitate, depinde de mulți factori și în mod practic ea lipsește la cele mai multe dintre fibre. Valoarea de utilizare în industrie a lînii depinde în mare măsură de uniformitatea acesteia.

Ondulația este proprietatea naturală a fibrei de lînă de a se prezenta sub formă fin cutată în comparație cu o linie dreaptă. Gradul de ondulare a fibrei se exprimă prin raportul dintre lungimea naturală L și lungimea reală L_1. Acest raport se notează cu r, se exprimă în procente și este dat de relația :

$$r = \frac{L}{L_1} \cdot 100$$

Ondulația conferă lînii o elasticitate însemnată, proprietăți termoizolante, rezistență la uzură și proprietatea de a reveni după șifonare. Calitatea lînii se apreciază și după numărul ondulațiilor pe centimetru ; astfel lîna de bună calitate prezintă 12—13 ondulații pe centimetru, lîna mijlocie numai 7—8, iar lîna inferioară prezintă doar 1—4 ondulații pe centimetru. Și după acest criteriu, lîna merinos ocupă primul loc. Evident și această proprietate a fibrei depinde în primul rînd de rasa de oi. Fibrele de lînă caracterizate prin structură bilaterală prezintă o frecvență ridicată a ondulațiilor.

Unii autori [1.31] presupun că ondulațiile fibrelor merinos ar depinde de modul diferit de contracție a celor două fracțiuni corticale în timpul fazei de deshidratare și cheratinizare în foliculul pilos. În timp ce fiecare fracțiune corticală tinde să se înfășoare în spirale netede, interacțiunea lor în timpul creșterii fibrei produce valuri (ondulații) orientate într-un singur plan. Dacă fibra se dezvoltă formîndu-și structura bilaterală, ca în cazul lînii merinos, ondulațiile se vor forma neîndoielnic, condiția necesară formării lor fiind îndeplinită. Dacă însă există o altă distribuție a celulelor corticale, ca de exemplu distribuție neregulată, periferico-axială sau monotipică, apar ondulații spiraliforme mult mai strînse, ca în cazul fibrelor de mohair.

Lîna fină, caracterizată prin multe ondulații, conține și o cantitate mai mare de usuc. Dacă înălțimea ondulațiilor este mare, adică apar ondulații exagerate, fibra respectivă are rezistență mai mică ; astfel de ondulații sînt contraindicate. Lînurile fine, de calitate superioară, au ondulații mai mici.

Culoarea fibrei de lînă este o altă proprietate fizică importantă. Această proprietate este generată de către pigmenții care se găsesc în fibră [3.11]. După Lodeman pigmentul lînii se găsește în stratul cortical, dar i s-a dovedit prezența și în stratul solzos și în canalul medular. Există lînuri de diferite culori ; cel mai frecvent lîna este de culoare albă, apoi neagră și brună. Se cunosc rase de oi care au lîna cafenie și chiar roșcată. Calitatea hranei influențează culoarea lînii.

Lîna de calitate superioară, cum este lîna merinos, are aproape totdeauna culoarea albă. Această lînă este lipsită de pigmenți. În

practică lîna albă este mai solicitată. Încercările de a decolora lîna prin distrugerea pigmenților naturali nu au dat rezultate favorabile practicii, deoarece în procesul de decolorare rezistența fibrei este mult afectată. Unele cercetări arată că decolorarea lînii poate să se producă pe cale bacteriană [3.12].

Dificultatea decolorării lînii pe cale chimică se explică prin aceea că pigmenții care dau culoarea se găsesc în interiorul fibrei, spre canalul medular, încît acțiunile agenților de albire se manifestă asupra țesuturilor cheratinice, înainte de a veni în contact cu acești pigmenți. Celulele din canalul medular care conțin pigmenți, se pot observa cu ajutorul microscopului ; dacă însă lîna a fost vopsită, aceste celule nu se mai pot observa, deoarece colorantul a fost reținut de țesuturile exterioare și observațiile microscopice din interiorul fibrei sînt împiedicate.

Luciul fibrei este dat de fenomenul de reflectare a luminii care lovește fibrele de lînă. Cu cît fibrele sînt mai netede și mai uniforme, cu atît și aspectul lor este mai lucios. Luciul este influențat de solzi, de stratul cortical precum și de starea de pigmentare a fibrei. Fibrele de lînă prezintă un aspect mai lucios atunci cînd stratul solzos este mai tocit. Proprietatea de lucire a lînii este favorizată de agenții alcalini și clorogeni. Prin încălzirea lînii această proprietate dispare. Lucirea lînii pe corpul animalului este influențată și de prezența usucului, deoarece acesta are un aspect grăsos și favorizează reflectarea luminii și deci lucirea lînii. Un astfel de luciu, dispare după spălarea lînii, încît această proprietate trebuie analizată numai în cazul lînii spălate [3.14].

Lînurile se diferențiază între ele după luciul lor caracteristic. Astfel, lîna fină și semifină prezintă un luciu mătăsos, argintiu așa cum se găsește la lîna merinos și țigaie, în timp ce lîna grosieră, cu tușeu aspru, se caracterizează prin luciu foarte slab sau este lipsită total de această proprietate. Se apreciază că lîna provenită de la oile din Anglia este cea mai lucitoare.

Proprietatea fibrelor cheratinice de a luci prezintă importanță deosebită în industria blănurilor.

Higroscopicitatea, este proprietatea lînii de a absorbi apă din mediul înconjurător. Cantitatea de apă pe care lîna o reține într-o atmosferă de umiditate relativă de 65% la temperatura de 20—22° este de 15—16%. Fibrele de lînă cu canal medular mai dezvoltat sînt mai higroscopice. Cantitatea de apă calculată pentru 100 g lînă uscată se numește repriză. Dacă apa este îndepărtată prin uscare la

105°, prin simplă lăsare în atmosferă, lîna anhidră își recapătă în foarte scurt timp un anumit procent (obișnuit mai mic) de umiditate. În comparație cu alte fibre textile, fibra de lînă absoarbe o cantitate mai mare de apă. Acest fenomen se explică prin structura chimică a cheratinei, care are un număr mare de grupe hidrofile și care pot reține apa prin intermediul punților de hidrogen [3.8]. Dacă umiditatea din atmosferă crește și procentul de apă reținut de lînă crește.

Este de subliniat faptul că procesul de absorbție al apei de către fibra de lînă este însoțit de un proces de eliminare de căldură. Această eliminare de căldură are loc în cantitate mai mare, cînd diferența dintre umiditatea atmosferei și umiditatea fibrei este mare adică există un dezechilibru pronunțat între aceste umidități.

Lîna nespălată absoarbe în mai mică măsură apa din atmosferă. Explicația acestui fapt rezidă în existența însoțitorilor naturali ai fibrei, care în cea mai mare parte sînt hidrofobi și deci împiedică pătrunderea apei în fibră. Lîna spălată este higroscopică. Prezența apei influențează și proprietățile fizico-mecanice ale fibrei. Lîna anhidră este aspră și mai puțin elastică.

Fiind higroscopică, lîna absoarbe transpirația corpului omenesc eliminînd-o treptat ; în acest mod joacă un rol de protecție a organismului împotriva răcelii.

Prin absorbția moleculelor de apă sau ale altor substanțe, fibra de lînă se umflă. În cazul absorbției apei umflarea duce la o creștere a diametrului fibrei cu 18% ; lungimea se modifică mult mai puțin, doar cu 1,2%.

Moleculele apei sînt absorbite și pătrund în interiorul fibrei de cheratină printr-un proces de difuzie. Desigur că procesul de difuzie are loc mai ușor în celulele ortocorticale. Unui astfel de proces de difuzie sînt supuse și alte molecule care au grupe hidroxilice în componența lor și vin în contact cu lîna ; este cazul moleculelor de alcooli, de coloranți etc.

Absorbția și difuzia diferitelor molecule de către fibra de lînă sînt influențate de natura moleculelor care sînt absorbite, de concentrația lor în soluția de tratare a lînii și de temperatură [3.15]. Prin pătrunderea moleculelor mici, de natură diferită, printre macromoleculele de cheratină se schimbă puțin și densitatea cheratinei. Se știe că densitatea cheratinelor native sau modificate se găsește între valorile de 1,28 și 1,33 g/cm^3 [3.16]. Cercetările au arătat [3.22] că modificările fizice și chimice ale lînii extinse cu 70% în vapori de apă sau supracontractate cu 15%, nu determină schimbări în densitatea cheratinei.

3.3. PROPRIETĂȚI CHIMICE ALE FIBREI DE LÎNĂ

Proprietățile chimice ale fibrei de lînă sînt determinate de structura chimică a cheratinei. Deoarece structura chimică și supramoleculară a cheratinei este foarte complexă, rezultă că și proprietățile chimice ale acesteia sînt multiple și variate. Diferiți factori fizici și chimici care vor acționa asupra cheratinei vor determina apariția unor modificări în structura sa chimică și deci apariția de noi proprietăți. Dintre factorii mai importanți care produc modificări în structura chimică a cheratinei fac parte : lumina, căldura, agenții alcalini și acizi, agenții oxidanți și reducători etc. [3.17].

3.3.1. REACTIVITATEA MACROMOLECULEI DE CHERATINĂ

S-a arătat că acizii aminici se găsesc policondensați în macromolecula cheratinei, formînd lanțuri polipeptidice. Fiecare rest de amino-acid este unit de un altul prin grupări peptidice —CO—NH. Ținînd cont de structura chimică a acestor resturi, care formează catenele laterale ale lanțului polipeptidic macromolecular și de proprietățile grupării peptidice, se pot deduce care vor fi reacțiile chimice generale ale cheratinei.

Grupele reactive care există în catenele laterale ale lanțurilor polipeptidice se pot clasifica în următoarele trei categorii [2.20] :

grupe acide
- carboxilice — în resturile de acid aspartic și acid glutamic
- fenolice — în resturile de tirozină
- tiolice — în resturile de cisteină

grupe bazice
- iminice — în resturile de histidină și triptofan
- aminice — în resturile de lizină și ornitină
- guanidinice — în resturile de arginină

alte grupe
- alcoolice — în resturile de serină și treonină
- ditio — în resturile de cistină
- amide — în resturile de asparagină și glutamină.

În afară de aceste grupe reactive în catenele laterale ale lanțurilor polipeptidice există și grupări terminale nepolare, care într-o clasificare mai generală ar constitui o a patra grupă. Ca grupe nepolare se pot indica grupările metalice din resturile de alanină, valină, leucină, izoleucină și norvalină. În această categorie intră și

resturile de fenilalanină. Sigur că reactivitatea chimică a acestor grupări este redusă, însă ele pot interveni în proprietățile cheratinei prin forțe de atracție de tip van der Waals sau prin efecte sterice.

Din această clasificare rezultă că fibra de lînă este o substanță reactivă și se poate combina fără dificultăți cu substanțele cu caracter acid, cu caracter bazic, cu un număr mare de coloranți etc. Este de subliniat faptul că lîna se combină și cu coloranții reactivi și formează cu aceștia legături covalente [3.20]. În același timp se deduce că grupele alcoolice, fenolice și carboxilice vor favoriza apariția reacțiilor de esterificare, grupele tiolice și alcoolice vor da reacții de oxidare și condensare, iar grupele aminice vor da reacții de condensare, diazotare și de eliminare a amoniacului.

Gruparea —S—S— prezintă o importanță particulară și joacă un rol foarte mare în proprietățile chimice și mecanice ale lînii. Această grupare constituie singura legătură covalentă transversală din structura cheratinei și împreună cu legăturile transversale tip sare determină proprietățile de solubilizare a cheratinei în diferiți reactivi.

De asemenea, puntea cistinică este sensibilă la reactivi oxidanți, reducători, alcalini, cînd se produce ruperea sau transformarea ei în alte grupări [3.17]. Prin ruperea legăturii disulfurice, cele două macromolecule legate se eliberează reciproc și apar modificări profunde în proprietățile fibrei. Acest fenomen chimic prezintă importanță practică cu totul deosebită și își găsește aplicare în procesele de supracontractare și fixare a cheratinei.

Gruparea peptidică —CO—NH— joacă de asemenea un rol deosebit atît în proprietățile mecanice cît și chimice ale cheratinei. Această grupare ia parte la fenomenele hidrolitice ce se petrec în cheratină în medii acide sau alcaline. Prin hidroliza grupei peptidice se eliberează totdeauna o grupă carboxilică și una aminică, iar lanțul polipeptidic scade în lungime.

Dacă numărul grupărilor peptidice hidrolizate este mare, crește și solubilitatea cheratinei. Prin hidroliza tuturor grupelor peptidice se eliberează acizii aminici constituenți. Dacă însă în prealabil cheratina a fost reticulată prin punți transversale stabile la acțiunea hidrolitică, după hidroliza cheratinei apar acizi aminici uniți prin aceste punți.

Catenele laterale care nu au o reactivitate chimică caracteristică, cît și celelalte catene, produc un anumit efect steric care împiedică aranjarea lanțurilor peptidice în structuri cu grad mare de orientare. Împachetarea mai compactă a macromoleculelor este re-

dusă în cazul lînii și aceasta se reflectă negativ în rezistența fibrei. Totodată moleculele de anumite dimensiuni pot pătrunde și difuza printre lanțurile polipeptidice, umflînd fibra.

Fibrele de lînă care au structură bilaterală, manifestă o reactivitate sporită pentru fracțiunea ortocorticală și o reactivitate mai joasă pentru fracțiunea paracorticală.

Structura chimică a cheratinei arată că această substanță poate fi modificată pe cale chimică în multiple feluri. Studiile asupra modificărilor chimice ale cheratinei din lînă au început în anul 1888 cînd s-a diazotat lîna și s-a cuplat cu fenol. Istoricul modificărilor chimice ale lînii este următorul [2.26] :

În anul 1888 Richard a diazotat lîna și a cuplat-o cu fenoli. În anul 1901 Kann a tratat lîna cu formol, conferindu-i-se astfel mai multă stabilitate față de agenții alcalini. În anul 1902 Becke și Bell au obținut lîna sulfamată, colorată. În anul 1905 Gelmo și Suida au esterificat lîna, aceasta dovedind o afinitate tinctorială mai ridicată față de coloranți acizi. În 1914 Gebhardt a acetilat lîna, rezervînd-o față de coloranți acizi. Rezervarea lînii față de coloranți acizi s-a obținut și prin tratarea ei cu izocianați de către întreprinderea CIBA în anul 1929. În anul 1935 Speakman a obținut mercaptida lînii prin tratare cu alcalii. În anul 1941 Harris a preparat bistioeterul lînii, stabil față de agenții alcalini și reducători. Tot în anul 1941 Horn, Jones și Ringel izolează din lîna tratată cu o soluție de carbonat de sodiu un nou acid aminic — lantionina. Prin tratarea cu epoxizi, dicloracetonă, etilenimină etc., Kirst a obținut în anul 1947 lînă mai stabilă față de alcalii. În anul 1950 profesorul H. Zahn a stabilizat lîna prin tratarea acesteia cu dinitrofluorbenzen. Tratînd lîna cu clorfenol și aldehidă formică în anul 1953, Johnson i-a mărit rezistența la acțiunea moliilor. În același an Alexander a obținut lînă cu indici de solubilitate micșorați, prin tratarea acesteia cu iperită, divinilsulfonă și alte substanțe. În anul 1964 Boha a arătat că la tratarea proteinelor în mediu alcalin se formează pe lîngă lantionină și lizino-alanină [3.25], iar în anul 1968 Asquith și Dominguez au identificat β-amino-alanina, ca un nou produs ce apare la tratarea lînii cu soluții de hidroxid de sodiu [3.26].

Aplicarea practică a unora din modificările chimice posibile ale cheratinei are importanță deosebită. Dintre toate reacțiile și modificările chimice pe care macromolecula de cheratină le poate da, reacția ei cu moleculele de coloranți trebuie situată pe primul loc. Pe această reacție se bazează creșterea valorii de utilizare practică a lînii și ea a făcut obiectul a numeroase studii [3.32].

Încercările mai vechi de explicare teoretică a mecanismului vopsirii lînii [3.33] au fost mereu amplificate și interpretate pe baza cunoștințelor moderne, încît s-a ajuns să se cristalizeze discipline științifice de sine stătătoare care se ocupă cu vopsirea fibrelor textile, atît a celor naturale cît și a celor sintetice. Suprafața fibrei de lînă influențează absorbția coloranților în procesul vopsirii [3.45], iar grupele funcționale libere, în special cele aminice din macromolecula cheratinei, contribuie la formarea unor legături covalente între fibră și coloranții reactivi [3.46] printr-un proces de condensare [3.47].

Datorită reactivității sale cheratina lînii poate reacționa și cu metalele. Se cunosc studii inițiate de către Elöd și Zahn care urmăresc reacția lînii cu metalele grele cum sînt cadmiul, mercurul, plumbul, fierul etc. [3.48]. Pe baza rezultatelor reacției lînii cu mercurul se fac aprecieri asupra poziției cistinei în lanțurile polipeptidice [2.25].

3.3.2. CARACTERUL AMFOTER AL CHERATINEI

Ca toate materialele proteice și cheratina din lînă are caracter chimic amfoter. Acest caracter îi este conferit de structura sa chimică care are la bază amino-acizi, substanțe ce au de asemenea o comportare amfoteră. Caracterul amfoter al cheratinei este determinat în special de natura catenelor laterale care, așa precum s-a indicat, pot fi de natură bazică și acidă. Nu trebuie neglijate nici grupele terminale ale lanțurilor polipeptidice, care în mod obligatoriu la un capăt sînt grupe carboxilice —COOH iar la celălalt sînt grupe aminice —NH_2.

Este de presupus că cele mai multe grupe carboxilice și aminice libere din cheratină sînt ionizate ; *p*H-ul la care numărul sarcinilor electrice pozitive este identic cu cel al sarcinilor negative constituie punctul izoelectric. Această caracteristică se găsește în cazul lînii la *p*H = 4,9. La punctul izoelectric lîna prezintă atît din punct de vedere chimic cît și din punct de vedere mecanic maximum de rezistență. Valorile de *p*H mai mici și mai mari decît 4,9 cuprinse între 3,5 și 6,5 constituie așa numitul domeniu izoionic. În tot domeniul izoionic proprietățile lînii variază foarte puțin.

Existența grupelor carboxilice și aminice libere din catenele laterale se datoresc prezenței în componența lanțului polipeptidic a acizilor aminici dicarboxilici și a celor diaminici. Grupele aminice ale cheratinei fixează prin legături electrovalente anioni. Capacitatea maximă de fixare are loc în domeniul de *p*H 1—1,2. În jurul acestei valori a *p*H-ului și mai sus, acizii fixați se îndepărtează prin

spălare. Se știe că fibrele cheratinice încep să adsoarbă acizii din soluții la valori de *pH* mai mici decît 6 [3.27]. În mediu acid, lîna se comportă ca o bază slabă, analog unui corp albuminoid ; s-a determinat că 100 g lînă leagă maximum 0,08 echivalenți gram de acid [3.28]. Studiind modul de legare a unor acizi de către lînă, mătase naturală și fibre sintetice poliamidice, Elöd și Fröhlich au arătat că într-adevăr 100 g lînă leagă maximum 0,082 echivalenți gram de acid clorhidric, iar mătasea și nylonul leagă mult mai puțin : 0,3 mval/g în cazul mătasei și 0,06—0.07 mval/g în cazul nylonului [3.29]. Studiindu-se absorbția acizilor oxalic, formic, acetic, monocloracetic, sulfuric și clorhidric de către lînă, s-a tras concluzia că nu există nici o dependență între absorbția și gradul de disociere al acidului [3.30].

Viteza de absorbție a acidului sulfuric de către lînă este influențată de prezența agenților activi de suprafață. Efectul agenților activi de suprafață, cationici și neionici este mic, însă unii agenți activi de suprafață anionici scad considerabil viteza absorbției acidului [3.31]. Agenții activi de suprafață sînt absorbiți ei înșiși de fibra de lînă, dar în cazul detergenților anionici apare o legătură între absorbția acidului sulfuric și a detergentului.

Datorită grupelor carboxilice din catenele laterale, macromolecula cheratinică reacționează cu agenții alcalini. Reacția se explică prin protonizarea grupei acide și legarea protonului de către grupele hidroxilice sau de către alte grupe care au densitatea electronică ridicată. Cationul rezultat din agentul alcalin se va lega electrovalent de gruparea carboxilică ionizată —COO^-, care se găsește în catenele laterale ale lanțului polipeptidic.

S-a cercetat capacitatea maximă a lînii de combinare cu alcalii, folosindu-se soluții de hidroxid de sodiu în prezența unor săruri, ca de exemplu clorura de sodiu [3.34]. Utilizarea soluțiilor de săruri se face în scopul protejării lînii la degradare. În cazul folosirii soluțiilor de hidroxid de potasiu s-a arătat că lîna leagă cel puțin 0,78 m val pentru un gram de fibră [2.44].

Proprietățile lînii au fost studiate după tratarea acesteia cu hidroxid de sodiu în soluții alcoolice și în prezență de clorură de sodiu. Umflarea lînii este redusă în soluții de sare 2 molar. Gradul de absorbție a ionilor de hidroxil de către lînă este însă același din toate soluțiile alcaline în prezență de clorură de sodiu și din soluțiile de sodă caustică pură [3.35].

Absorbția carbonatului și bicarbonatului de sodiu de către lînă s-a urmărit cu ajutorul determinărilor de *pH*. Efectele concentrației, a timpului de tratare, a raportului de flotă și a temperaturii asupra reținerii alcaliilor de către lînă s-au studiat prin determinarea

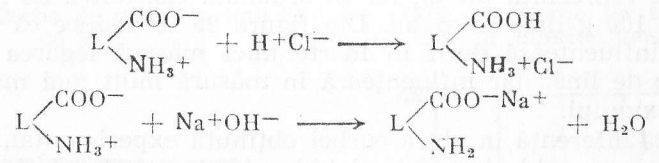
pH-ului soluțiilor apoase rezultate din extracția lînii tratate. Rezultatele arată că *pH*-ul soluțiilor de extracție nu indică în suficientă măsură consecințele tratamentului alcalin asupra lînii și deci folosirea lui în degresarea și spălarea lînii nu constituie o cale suficient de precisă pentru urmărirea acestor procese [3.36].

Datorită caracterului său amfoter, lîna poate lega cu ușurință și coloranți bazici. Și în cazul legării coloranților bazici de către lînă factorii temperatură și *pH* au un rol important [3.37].

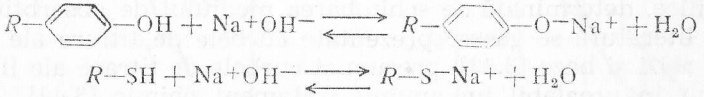
3.3.3. CURBE DE TITRARE ALE CHERATINEI

Comportarea lînii față de acizi și baze a constituit obiectul a numeroase cercetări, iar fenomenul legării acestor agenți de către cheratină se oglindește prin curbele de titrare ale cheratinei [3.38].

Ca și în cazul acizilor aminici liberi și în cazul cheratinei trebuie acceptat că în prezența acizilor sau bazelor grupările cu sarcini electrice din cheratină leagă electrostatic anionii sau cationii, în conformitate cu următoarea schemă :



Deci anionii acizi se vor lega, în cazul titrării acide a lînii de grupările aminice, iar în cazul titrării lînii cu baze, cationii se vor lega de grupele carboxilice ionizate și hidroxilii, smulgînd un proton din grupele —NH_3^+ se vor transforma în apă, neutralizîndu-se. Cantitatea de acid sau de bază legată de cheratină depinde în mod deosebit de *pH* și de temperatură. Deoarece atît acizii cît și bazele la temperaturi ridicate afectează structura cheratinei, titrarea lînii se face la temperaturi joase. Chiar la temperaturi scăzute, în prezența hidroxizilor alcalini, în afară de grupele carboxilice vor intra în reacție și grupele fenolice și tiolice :



Absorbția acizilor de către lînă a făcut obiectul a numeroase studii, fără, însă, să se generalizeze un anumit punct de vedere, care să explice teoretic acest fenomen. S-a încercat aplicarea legii maselor de către Steinhardt și Havris, considerînd existența unui

echilibru între lînă și ionii soluției în care aceasta este introdusă. Peters și Speakman au propus aplicarea teoriei echilibrului de membrană Donnan [3.40], iar Gilbert și Rideal au încercat să explice termodinamic legarea acizilor de către lînă, acceptînd adsorbția simultană a ambilor ioni [3.42].

Obișnuit, curbele de titrare ale lînii se determină la temperaturi constante, deci ele pot fi considerate ca izoterme. În cazul titrării lînii cu soluție de acid clorhidric și cu soluție de hidroxid de potasiu, curba de titrare obținută la temperatura de 25° [3.39] este reprezentată în figura 25, în abscisă fiind *p*H-ul, iar în ordonată cantitatea de acid sau de bază legată de 100 g lînă, în mvali. Din observarea curbei de titrare (fig. 25) se constată că în domeniul de *p*H 3,5—9,5 curba este foarte puțin înclinată față de abscisă, adică în acest domeniu cantitățile de acid, respectiv de bază, legate de lînă sînt foarte mici.

Steinhardt și colaboratorii au determinat curbele de titrare ale lînii cu acidul clorhidric și hidroxidul de potasiu la diferite temperaturi, curbe care se redau în figura 26. Și în această figură în abscisă se reprezintă *p*H-ul, iar în ordonată cantitatea de substanță legată de 100 g lînă, în mvali. Din figura 26 se deduce că temperatura nu influențează decît în foarte mică măsură legarea acidului clorhidric de lînă, dar influențează în măsură mult mai mare legarea hidroxidului.

Există diferență în alura curbei obținută experimental, în cazul titrării lînii cu acid clorhidric și hidroxid de potasiu, față de alura curbei ideale, calculată, avînd în loc de cheratină propriu-zisă un model de proteină insolubilă ; aceste curbe se prezintă în figura 27, unde curba *1* reprezintă curba experimentală, curba *2* reprezintă curba ideală, iar curba 3 reprezintă segmentul de curbă ideală, considerîndu-se că hidroxilii fenolici nu reacționează în mediu alcalin.

Absorbția acidului clorhidric de către lînă s-a urmărit și din soluții de solvenți organici, ca metanolul și dioxanul. Curbele de titrare găsite în acest caz sînt similare celor obținute prin imersarea lînii în soluții apoase de acid clorhidric, dar deplasate față de acestea cu o distanță care depinde de gradul de disociere a grupelor carboxilice, determinată de schimbarea mediului de absorbție [3.41].

În literatură se găsesc prezentate curbele de titrare ale lînii cu diverși acizi și baze [3.43], precum și curbele de titrare ale lînii care a suferit în prealabil un anumit tratament chimic [3.44].

În cazul curbelor de titrare obținute cu acid clorhidric, acid sulfuric și acid monocloracetic (fig. 28) se observă suficientă asemănare între curbele acizilor tari, remarcîndu-se însă că în aceleași condiții de *p*H, cantitatea de acid sulfuric legat este mai mare.

În domenii de aciditate slabă cantitatea de acid monocloracetic legat de lînă este identică cu cea a acidului clorhidric, dar la *p*H mai mic depășește pe cea a acizilor minerali. Legarea acidului organic în cantitate mai mare se explică prin umflarea mai avansată a fibrei în mediu de acid organic, condiții care favorizează pătrunderea și legarea acidului.

BIBLIOGRAFIE

3.43. Manuel Alves da Silva. *Estudo da acção do acido sulfurico sobre a lã.* Lanificios, 166—168, 1963, p. 737.
3.44. Manuel Alves da Silva. *Estudo da acção do acido sulfurico sobre a lã.* Lanificios 163—165, 1963, p. 529.
3.45. Köpke, V., Nilssen, B. *Wool Surface Properties and Their Influence on Dye Uptake — a Microscopical Study.* J. Text. Inst. 51, 12, Part. II, 1960, p. T. 1398.
3.46. Hadfield, H. R., Lemin, D. R. *The Use of Reactive Dyes for Dyeing Wool and Wool Unions.* J. Text. Inst. 51, 12, Part. II, 1960, p. T. 1351.
3.47. Ifrim, S., Mihai, El. *Sinteza unor coloranți azoici reactivi.*, Bul. Inst. polit. Iași XV (XIX), 1 — 2, s. III, 1969, p. 99.
3.48. Schöberl, A. *Uber die Ablagerung von Schwermetallsulfiden auf Schafwollfasern.* Melliand Textilber. 22, 1941, p. 1225.

Capitolul IV

REACTIVI CHIMICI PENTRU LÎNĂ

Lîna, ca materie primă textilă, este cercetată atît în laboratoarele secțiilor industriale cît și în laboratoarele speciale ale institutelor de cercetări sau ale catedrelor din învățămîntul superior.

Funcție de scopul urmărit, cercetarea poate să se bazeze pe principii fizice sau pe reacții chimice dintre cheratină și substanțele folosite în cercetare. Deoarece structura chimică a cheratinei este atît de complexă și substanțele chimice folosite în cercetarea acesteia vor fi numeroase și cu proprietăți diferite.

Pentru cercetarea lînii și a modificărilor pe care aceasta le poate suferi, de un real folos sînt reactivii chimici.

Prin reactivi chimici pentru lînă se înțeleg unele substanțe chimice, singure sau în amestec, care în anumite condiții de tratare a lînii dau indicații asupra modificărilor survenite în fibră, în comparație cu o probă martor.

4.1. MODIFICĂRI APĂRUTE ÎN FIBRA DE LÎNĂ ÎN TIMPUL TRATAMENTELOR INDUSTRIALE

În timpul prelucrărilor fizico-mecanice și a tratamentelor chimice efectuate asupra lînii în sectoarele industriale pot să apară în fibră un număr mare de modificări diferite. Aceste modificări

pot fi uneori mai simple, de natură fizico-mecanică, alteori însă pot fi mai complexe și de natură chimică. Ținînd cont de natura modificării survenite în fibră, acestea ar putea fi clasificate în modul următor :

a. Distrugerea parțială sau totală pe cale chimică, biochimică sau mecanică a stratului solzos de la exteriorul fibrei. Pentru a pune în evidență o astfel de degradare se pot folosi următoarele metode de analiză : examen microscopic, reacția Pauly, reacția Alwörden cu apă de clor sau cu apă de brom [4.1].

b. Hidroliza legăturilor peptidice cînd apare micșorarea greutății moleculare. În timpul acestei hidrolize au loc ruperi de valențe principale, ruperi care se produc prin atac acid sau oxidativ asupra cheratinei. Prin această transformare chimică se distruge structura macromoleculară a cheratinei și crește solubilitatea lînii în alcalii și acizi. Pentru recunoașterea acestui tip de degradare se pot folosi testul de solubilitate a lînii în alcalii, în uree — bisulfit și testul Krais — Viertel.

c. Ruperea punții cistinice cu formare de catene laterale care nu pot forma noi legături transversale. Acest tip de degradare se pune în evidență prin probe care arată creșterea procentuală a gradului de umflare a fibrei. De asemenea degradarea apărută prin ruperea legăturii disulfurice crește solubilitatea lînii în reactivi cheratinolitici.

d. Ruperea punții cistinice cu formare de catene laterale reactive, capabile de a se combina între ele cu alți reactivi chimici, formînd noi punți cu stabilitate mai mare, ca de exemplu formarea de tioeteri în timpul unui atac alcalin etc. Ruperea punții cistinice poate avea loc cu ocazia tratării lînii în medii alcaline, oxidative sau prin tratare cu vapori de apă etc. Mecanismul ruperii punții cistinice a fost studiat de mulți cercetători ca Harris și Smith [4.2], Houff și colaboratorii [4.3], Zahn, Vassiliadis și alții.

În cazul formării de noi legături transversale stabile, solubilitatea lînii în reactivii chimici se micșorează. Pentru a pune în evidență formarea acestui tip de legături se folosește cu foarte bune rezultate testul de solubilitate în uree — bisulfit și în caprolactamă — bisulfit.

4.2. ROLUL REACTIVILOR CHIMICI ÎN STUDIUL LÎNII

În general, ca mijloc principal pentru determinarea diferitelor degradări și modificări fizico-chimice ale lînii este utilizată solubilitatea acesteia în diferiți reactivi. Acești reactivi au proprietatea

fie de a reacționa chimic cu lîna, fie de a solubiliza cheratina, fenomen care se poate urmări prin cîntărire.

Fenomenul de solubilizare a lînii se explică prin procese de distrucție a macromoleculei cheratinice, cînd se desprind din aceasta fracțiuni polipeptidice solubile în anumiți reactivi. Trecerea în soluție a acestor fracțiuni duce la o scădere a greutății probei supusă experimentării, iar din cantitatea de cheratină solubilizată, prin comparație cu rezultatul obținut pentru proba martor, se pot trage unele concluzii importante. Cantitatea de cheratină dizolvată depinde în mare măsură de starea legăturilor peptidice, de punțile cistinice și de interacțiuni de hidrogen care asigură în mod normal coeziunea lanțurilor [1.38]. Uneori indicele de solubilitate a lînii care a suferit un tratament în prealabil, poate fi mai mic decît în cazul probei martor. Acest fapt duce la interpretarea, potrivit căreia, în timpul tratamentului au apărut modificări în structura cheratinei, care determină o creștere a coeziunii intermoleculare. Astfel, folosind o serie de testuri de solubilitate relativ simple și ușor de executat, se pot obține informații prețioase pentru cunoașterea structurii cheratinei și a modificărilor survenite. Rezultă că testurile de solubilitate prezintă interes practic deosebit și sînt foarte adesea utilizate pentru cercetarea structurii proteinelor fibroase [4.5].

În cazul fibrelor cheratinice cu structură bilaterală, ortocortexul fiind mai sensibil la acțiunea agenților chimici, va fi în mai mare măsură solubilizat decît paracortexul, care este mai rezistent.

Unii reactivi chimici provoacă umflarea fibrei, iar alții determină apariția unor bule pe suprafața solzilor. Astfel de modificări se pot urmări pe cale microscopică ; este cazul reacției cu hidroxid de potasiuu în prezența amoniacului și a reacției Allwörden, cunoscută din anul 1916 [4.6].

Degradarea lînii se poate urmări și prin o serie de testuri coloristice. Din această categorie fac parte : reacția Pauly, reacția biuretului, reacția xantoproteică [4.7] și altele. De asemenea se folosesc și analize chimice cantitative cum sînt : dozarea sulfului, a azotului labil și total, a cistinei și lantioninei [4.4] etc.

Reactivii chimici folosiți în studiul lînii crude sau modificate pot fi preparați dintr-o singură substanță sau dintr-un amestec de substanțe. Folosind drept criteriu de clasificare proprietățile lor chimice, reactivii chimici pentru lînă pot fi grupați în patru tipuri principale și anume : reactivi alcalini, acizi, reducători și oxidanți [4.8].

Folosirea în cercetare a unui reactiv dintr-o categorie sau din alta este determinată de scopul urmărit și de tratamentele anterioare la care lîna a fost supusă. În vederea obținerii unor rezultate mai precise, din care să se poată deduce concluzii cu caracter general, este indicată folosirea mai multor reactivi pentru cercetarea aceleiași probe de material fibros [4.9].

4.3. DESCRIEREA UNOR REACTIVI CHIMICI PENTRU LÎNĂ

4.3.1. REACTIVI ALCALINI

Din grupa reactivilor cheratinolitici alcalini fac parte : soluția de hidroxid de sodiu *N*/10, soluția de carbonat de sodiu *N*/10, soluția de cupru-etilen-diamina, formamida, soluția cupro-amoniacală, soluția amoniacală de hidroxid de potasiu (testul Krais Viertel), para-dimetilamino-benzaldehida etc.

Solubilitatea lînii în hidroxid de sodiu *N*/10. Cecetarea lînii prin metoda solubilizării în hidroxid de sodiu se folosește în practică de peste 40 de ani. Această metodă a fost propusă de către Harris și Smith pentru determinarea degradării lînii prin acțiunea apei oxigenate [4.10]. Mai tîrziu solubilitatea în hidroxid de sodiu s-a utilizat și pentru determinarea degradării lînii în mediu acid. Utilizarea testului în laborator este comodă și se obțin date reproductibile.

Pentru determinarea solubilității lînii în hidroxid de sodiu se folosește o soluție de hidroxid de sodiu *N*/10, lucrîndu-se la temperatura de 65°C, timp de 60 minute și cu un raport de flotă de 1/100. Probele se filtrează, se spală cu apă distilată pînă la neutralitate și se usucă la etuvă timp de opt ore la 105°C și se cîntăresc. Procentul de material solubilizat se raportează la cantitatea de lînă anhidră luată în lucru.

Cheratina este cu atît mai solubilă în alcalii cu cît gradul de reticulare este mai mic și cu cît lanțurile polipeptidice sînt mai scurte. Pe de altă parte cercetările au arătat că solubilitatea în alcalii variază invers cu finețea lînii, adică acest indice scade în mod regulat cînd diametrul mediu al fibrei de lînă crește [4.11]. Interpretarea este fundamentată pe morfologia lînurilor cu finețe diferită. Studiile lui Kassenbeck efectuate cu microscopul electronic au arătat că grosimea cuticulei crește pe măsură ce diametrul fibrei de lînă crește. Ținînd cont de faptul că epicuticula constituie

o barieră pentru reactivi, pătrunderea reactivului alcalin este cu atît mai dificilă, cu cît grosimea cuticulei este mai mare. Rezultă că fibrele cu diametrul mai mare vor fi solubilizate în mai mică măsură.

Pentru a urmări degradările acide sau oxidante cu ajutorul testului de solubilitate în hidroxid de sodiu, este necesar să se facă determinări și asupra lînii nedegradate, ca probă martor. Din cercetări experimentale rezultă că solubilitatea lînii în hidroxid de sodiu nu poate fi utilizată în mod eficient pentru determinarea degradării lînii care a suferit un tratament alcalin.

Determinarea solubilității lînii în **carbonat de sodiu** se face după metoda propusă de Overbèke și colaboratorii. Se folosește o soluție de carbonat de sodiu *N*/10, lucrîndu-se la 60°C, timp de 60 minute, cu un raport de flotă de 1/100. Probele se filtrează, se spală cu acid acetic diluat și apoi cu apă distilată, pînă la neutralitate. Se usucă la etuvă timp de opt ore la 105°, iar după cîntărire, materialul proteic solubilizat se calculează ca și în cazul solubilității în hidroxid de sodiu.

După unele păreri [4.12] determinarea solubilității lînii în alcalii este mai indicat să se facă la temperatura de 60°C și nu 65°C, deoarece solubilitatea peste 65°C crește mult și reproductibilitatea datelor poate suferi.

Pierderea în cupru — etilendiamină. Reactivul cupru — etilendiamina este format din 50 g hidroxid de cupru și 75 ml etilendiamină de 80%, aduse la un litru de soluție. Determinările experimentale se fac prin menținerea probelor pentru analiză la temperatura de 17°C, timp de 60 minute [1.38]. Se spală după filtrare cu o soluție normală de acid clorhidric și apoi cu apă distilată. După uscare în condițiile indicate mai sus, se calculează procentul de material proteic solubilizat. Soluția de cupru — etilendiamină este un solvent selectiv al ortocortexului.

Reactivul cupru — etilendiamina se folosește și ca reactiv de contracție a fibrei de lînă. După Whewel și Woods complecșii aminați ai cuprului provoacă o contracție longitudinală a fibrei de lînă, care poate atinge 30%. Fenomenul contracției este însoțit de umflarea fibrei [4.48].

Fibrele de lînă se contractă în cupru — etilendiamină, contracția fiind mai rapidă, cînd fibrele au suferit un tratament acid.

Tratarea cu cupru — etilendiamină permite diferențierea ușoară a celor două tipuri de celule corticale. În soluție de cupru — etilendiamină diluată celulele ortocorticale se umflă mai mult decît celulele paracorticale [4.15].

Determinarea solubilității lînii în **formamidă** se face utilizînd formamidă pură, iar probele pentru experimentare se tratează cu formamidă timp de 120 minute, la temperatura de 100°C, folosindu-se un raport de flotă de 1/100. După filtrare se spală bine cu apă distilată și se procedează ca și în cazul solubilității în hidroxid de sodiu. Pierderea în formamidă este mai ridicată pentru ortocortex decît pentru paracortex, rezultat ce poate fi interpretat prin o prezență mai mică de punți cistinice între lanțurile polipeptidice ale ortocortextului.

Degradarea acidă a lînii, slab alcalină sau oxidativă se poate identifica prin folosirea soluției **cupro-amoniacale.** Principiul metodei este fundamentat pe proprietatea lînii degradate de a lega mai mult cupru, decît o lînă nedegradată. Se formează complecși stabili colorați (vezi 2.3.2.); culoarea este funcție de natura degradării.

Testul se utilizează pentru determinări calitative și cantitative. Pentru determinări calitative se cîntăresc exact 2 g lînă, se introduc într-un pahar Berzelius ce conține 99 ml soluție sulfat de cupru de 3 g/l și 1 ml hidroxid de amoniu concentrat. Determinările acestor volume se fac cu precizie. Proba de lînă se menține 15 minute la temperatura camerei, apoi se scoate, se stoarce și se spală cu apă distilată. Dacă proba de lînă a suferit în prealabil un atac alcalin, se va vopsi în cenușiu; dacă a fost degradată prin oxidare, se va colora în tonuri verzui, iar dacă a fost degradată acid, va căpăta o nuanță violetă.

Determinarea cantitativă se bazează pe tratarea lînii cu o soluție cupro-amoniacală de concentrație cunoscută și determinarea ulterioară a concentrației soluției, ca prin diferență să se calculeze cantitatea de cupru legat și să se tragă concluzii asupra gradului de degradare a cheratinei.

În acest scop se pipetează 20 ml din soluția cupro-amoniacală în care a stat lîna 15 minute, se diluează cu 40 ml apă distilată, se introduce 1 ml acid clorhidric concentrat pentru acidulare și se adaugă 10 ml soluție iodură de potasiu de 10%. După un repaus la întuneric de 1 minut pentru definitivarea reacțiilor, se titrează cu o soluție de tiosulfat de sodiu *N*/10 în prezență de amidon ca indicator. Paralel se face și o probă martor. Au loc următoarele reacții :

$$2\ CuSO_4 + 4KI = Cu_2I_2 + 2\ K_2SO_4 + I_2$$
$$2\ Na_2S_2O_3 + I_2 = 2\ INa + Na_2S_4O_6$$

Cantitatea de 1 ml soluție tiosulfat $N/10$ corespunde la 6,3 mg cupru. Din volumul de tiosulfat consumat la proba martor se scade volumul consumat la proba ce se urmărește și prin calcul rezultă cantitatea de cupru legat. Această cantitate crește cu degradarea lînii. Aprecierea degradării se face în modul următor : pentru lîna nedegradată cantitatea de cupru legat ajunge pînă la 20 mg ; pentru 20—30 mg cupru legat, lîna este foarte puțin degradată ; pentru 30—50 mg lîna este puțin degradată ; pentru 50—76,5 mg lîna este degradată, iar peste 76,5 mg cupru legat, lîna este foarte degradată [4.13].

Testul Krais Viertel servește pentru punerea în evidență a unui atac acid sau alcalin asupra lînii. Acest test folosește ca reactiv o soluție de amoniac în hidroxid de potasiu. Principiul acestui test are la bază formarea unor umflături la suprafața fibrei ; se măsoară timpul necesar pentru apariția lor [4.1]. Reactivul se obține dizolvînd 20 g hidroxid de potasiu în 50 ml amoniac concentrat, sub răcire și agitare. Peste cîteva fibre de lînă așezate pe o lamelă de sticlă se pune o picătură de reactiv și se observă la microscop, măsurînd timpul. În cazul unei degradări acide umflăturile apar după cca 2—3 minute, în timp ce pentru lîna normală apar după 20 minute. Pentru lîna degradată alcalin, umflăturile apar și mai tîrziu, după 30 minute. Testul umflării în hidroxid de potasiu amoniacal prezintă importanță în cazul cînd trebuie urmărită degradarea unei lîni vopsite, din care nu există decît cantități mici. Alterările acide și oxidante produc umflări puternice, iar alterările alcaline, termice sau fotochimice duc la umflări slabe [4.16]. Testul Krais Viertel a fost propus în anul 1933 de către Krais, Markert și Viertel și este cunoscut și sub numele de testul K.M.V.

Para-dimetilamino-benzaldehida servește pentru identificarea degradării lînii prin oxidare. Prin tratarea lînii cu o soluție de para-dimetilamino-benzaldehidă în prezență de acid clorhidric, apare o colorație albastră. Ca toate testurile de culoare și acesta nu se poate aplica decît la lîna nevopsită, fiind necesară și o probă martor. Apariția colorației se explică prin reacția dintre triptofan și reactivul folosit.

Pentru experimentare se cîntăresc 0,5 g lînă și se introduc în 50 ml acid clorhidric concentrat, menținîndu-se exact două minute. Se adaugă 2 ml reactiv, obținut prin dizolvarea a 5 g para-dimetilamino-benzaldehidă în 100 ml acid sulfuric de 10%. Se agită și se lasă să se dezvolte colorația timp de exact două minute. Lîna se spală cu apă multă și după uscare, se lasă în atmosferă pentru a-și lua umiditatea necesară. Proba de lînă oxidată va fi mai colorată decît proba martor. Lînurile reduse se colorează mai slab decît lîna crudă, iar lîna tratată în mediu acid se comportă ca și lîna netratată [4.14]. Testul poate fi folosit și pentru determinarea conținutului în triptofan [4.7]. Dacă degradarea prin oxidare este foarte avansată, testul nu mai este aplicabil, deoarece triptofanul este distrus.

4.3.2. REACTIVI ACIZI

Din categoria reactivilor cheratinolitici acizi fac parte : soluția de acid clorhidric 4 N, acidul azotic, acidul diazo-benzensulfonic și alții.

Solubilitatea lînii în acid clorhidric 4 N se folosește pentru a pune în evidență degradarea alcalină a cheratinei. Autorii acestui test, profesorul H. Zahn și A. Wurz [4.20], au stabilit concentrația de acid clorhidric necesară pentru ca la aceeași temperatură și durată de lucru folosite ca și la determinarea solubilității în alcalii, să se obțină valori de același ordin de mărime. Lîna care a suferit un atac hidrolitic ușor în mediu alcalin, este mai solubilă în soluția de acid clorhidric $4N$ decît lîna crudă. Acest fapt se explică prin ruperea legăturilor peptidice cînd apar noi grupe polare, pătrunderea reactivului este mai ușoară și apariția peptidelor solubile este favorizată.

Determinările practice de solubilizare a lînii în acid clorhidric $4N$ se fac la temperatura de 65°C, timp de 60 minute și cu un raport de flotă de 1/100. După acest tratament probele se filtrează, iar urmele de acid se îndepărtează ținînd probele de lînă într-o soluție de hidroxid de amoniu de $pH = 8$, timp de 10—12 ore. Îndepărtarea acidității se poate face și cu o soluție foarte diluată de carbonat de sodiu. Final se spală cu apă distilată pînă la neutralitate, probele se usucă la etuvă timp de opt ore, la 105°C. Calculul pierderii în acid clorhidric se raportează la cantitatea de material anhidru.

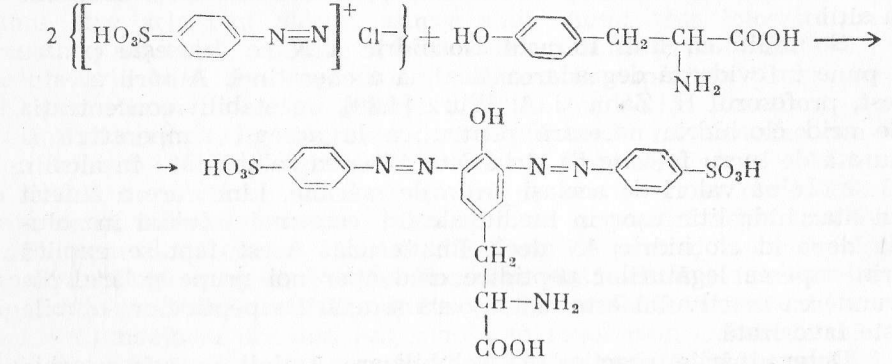
Testul se realizează ușor în practică și se obțin rezultate reproductibile, însă nu este indicat pentru determinarea degradării lînii care a suferit un tratament acid.

Reacția xantoproteică se face cu acid azotic de densitate 1,05. Prin introducerea lînii în acid azotic, aceasta se colorează în galben. Apariția colorației galbene se explică prin formarea derivaților nitrici, produși galbeni, care apar prin reacția acidului azotic asupra nucleelor aromatice din catenele laterale. Se pot nitra nucleele aromatice din resturile de fenil-alanină, tirozină și triptofan. Reacția xantoproteică este o reacție de culoare, dată de toate

materiile proteice. Ea poate ajuta la diferențierea fibrelor proteice de alte fibre.

Reacția Pauly este o reacție de culoare care ajută la identificarea degradării lînii și constă în a trata lîna cu o sare de diazoniu cînd apare o coloratie roșie-oranj. Deoarece pentru obținerea sării de diazoniu se folosește acidul p-amino-benzensulfonic (acidul sulfanilic), s-a prezentat în grupa reactivilor acizi.

Reacția se bazează pe proprietățile nucleelor de histidină și tirozină de a cupla cu sărurile de diazoniu, în mediu alcalin, dînd o coloratie roșie-oranj pe lînă [4.21]. Reacția de cuplare între acidul sulfanilic diazotat și tirozină este următoarea :



Deoarece în stratul solzos al fibrei de lînă tirozina se găsește în cantitate mică, la tratare cu sarea de diazoniu va rezulta o coloratie slabă. Dacă fibra a fost atacată și stratul de solzi este parțial distrus, reactivul poate pătrunde spre stratul cortical unde procentul de tirozină este mai mare și prin cuplare cu aceasta, apare coloratia mult mai intensă.

Reacția Pauly se poate folosi și pentru determinări cantitative [4.22]. Metoda cantitativă se bazează pe determinarea prin tratare cu β-naftol a excesului de compus de diazoniu nelegat de fibră. Paralel se face și o probă martor. Se lucrează cu o soluție de sare de diazoniu exact cunoscută și de asemenea de β-naftol [4.13].

4.3.3. REACTIVI REDUCĂTORI

Din grupa reactivilor chimici pentru lînă reducători fac parte tioglicolatul alcalin (testul lui Lennox), fenolul — acidul tioglicolic, reactivul uree — bisulfit, reactivul caprolactamă — bisulfit și soluția de iodură de sodiu în etanol apos în prezență de tributilfosfină.

Testul lui Lennox se bazează pe solubilizarea lînii într-o soluție de carbonat de potasiu. Indicele de solubilitate este mai mare în acest reactiv pentru lîna degradată oxidativ, în comparație cu lîna crudă [4.17].

Reactivul se prepară din acid tioglicolic și o soluție de carbonat de potasiu 0,5 molar, formîndu-se o soluție de tioglicolat de potasiu 0,1 molar [4.18]. Se tratează 0,2 g lînă cu 20 ml din reactivul proaspăt preparat și se menține timp de 60 minute la temperatura de 50°C, agitîndu-se de cîteva ori. Proba de lînă se filtrează, se spală cu acid acetic diluat și cu apă distilată pînă la neutralitate. Se procedează în continuare ca și în cazul solubilității în hidroxid de sodiu. Solubilitatea în tioglicolat alcalin este mai mare pentru lînurile degradate prin atac acid sau oxidativ decît pentru proba martor. Acest fapt se explică prin ruperea legăturilor peptidice din lanțul principal și reducerea punților cistinice de către tioglicolat, încît se formează polipeptide solubile. Testul de extracție cu trioglicolat alcalin este mai puțin sensibil pentru lîna tratată cu agenți oxidanți, decît testul de solubilitate în alcalii, însă ambele sînt de aceeași sensibilitate la atacul acid [4.19]. Aplicarea simultană a ambelor testuri constituie o cale pentru distingerea unui atac acid de unul oxidant.

Lîna degradată alcalin are solubilitatea în tioglicolat mai mică decît lîna neatacată ; explicația constă în faptul că punțile tioeterice formate prin atac alcalin, nu pot fi reduse de tioglicolat și solubilitatea este diminuată.

Pierderea în fenol — acid tioglicolic a fost propusă de către Speakman și Menkart [4.23]. Prin tratarea lînii cu acest reactiv puntea cistinică este redusă de către acidul tioglicolic, lîna redusă se umflă în fenol și este favorizată solubilizarea. Dacă însă lîna a suferit un tratament prin care punțile cistinice au fost substituite cu punți mai stabile, ruperea acestor punți noi nu mai are loc în prezența acidului tioglicolic lîna devine mult mai puțin solubilă.

Determinările experimentale se efectuează în modul următor: se tratează 0,5 g lînă cu 25 ml soluție acid tioglicolic în fenol, timp de 24 ore la temperatura de 70°C. Soluția de tratare se obține din 10 ml acid tioglicolic și 90 ml fenol saturat cu apă. Proba se filtrează, se spală cu o soluție apoasă de fenol, apoi cu apă caldă, cu alcool și cu eter etilic. Se usucă la pond constant și se cîntărește.

Solubilitatea în uree-bisulfit. Reactivul uree-bisulfit constituie unul din reactivii de importanță majoră pentru cercetările care privesc structura cheratinei. Solubilitatea lînii în uree-bisulfit a fost propusă de Less și Elsworth drept o metodă de urmărire a

degradării alcaline a lînii. Autorii metodei au arătat că solubilitatea maximă a lînii crude în soluții de uree-metabisulfit de sodiu are loc la o concentrație a bisulfitului de 3 g//100 ml și la *p*H = 7±0,1 [4.24].

Solubilizarea lînii în uree-bisulfit se explică prin acțiunea de reducere a bisulfitului asupra punții cistinice și prin desfacerea punților de hidrogen dintre lanțurile polipeptidice de către uree. Totodată între moleculele de uree și polipeptide de diferite greutăți moleculare se stabilesc noi punți de hidrogen, încît aceste polipeptide se dizolvă în soluția apoasă de uree.

Dacă lîna a suferit un tratament prin care punțile cistinice au fost transformate în punți tioeterice ori s-au introdus pe cale chimică noi punți stabile la acțiunea bisulfitului, solubilitatea acestei lîni este mai mică în reactivul uree-bisulfit. Acest reactiv ajută deci la determinarea structurii interne a fibrei de lînă, la determinarea schimbărilor survenite în timpul tratamentelor umede [4.25]. Cu acest reactiv se pun în evidență legături interlanțuri, stabile la reducere, legături care fac să crească reticularea macromoleculelor, ceea ce duce la scăderea solubilității. Autorii acestei metode precum și Kessler și Zahn [4.26], au constatat că acțiunea alcaliilor asupra lînii are ca efect scăderea solubilității în uree-bisulfit, care nu poate fi explicată fără să se admită conversiunea legăturii cistinice, în legătură tioetherică (lantionină), rezistentă la atacul reducător al bisulfitului. Aceeași interpretare a dat-o și P.T. Speakman [4.27].

Lucrări ulterioare [4.28] au arătat că nu există o corelație directă între scăderea solubilității lînii care a suferit un tratament alcalin și formarea lantioninei din cistină. Zahn și colaboratorii au arătat că lantionina se poate forma și din grupe tiolice libere, conținutul în cistină rămînînd constant. Aceasta s-a demonstrat prin blocarea grupelor —SH cu maleinimidă, cînd se constată împiedicarea formării lantioninei, precum și prin introducerea de noi grupe —SH, cînd se constată că lantionina se formează ușor.

Trebuie admis totuși că la un tratament alcalin are loc o reticulare a catenelor polipeptidice prin legături stabile la reducere, ceea ce face ca solubilitatea în uree-bisulfit să fie mai mică decît la o lînă netratată.

Reactivul uree-bisulfit este util pentru a urmări și degradările acide ale lînii [4.29], cînd solubilitatea acesteia crește în comparație cu lîna netratată. De asemenea efectul tratării alcaline a lînii asupra solubilității ei în uree-bisulfit a fost urmărit și corelat cu schimbarea conținutului de sulf lantioninic și cu viteza de vopsire [4.30].

Atkinson și Speakman au arătat că gradul de reticulare a cheratinei, poate fi apreciat din variația solubilității în uree-bisulfit sau pe baza pierderii de cistină [4.31], stabilind o relație între gradul de reticulare și umflarea lînii tratată alcalin.

Testul uree-bisulfit s-a folosit și pentru a caracteriza structura cortexului fibrelor cheratinice. Astfel, pentru părul omenesc considerat ca fibră alcătuită din celule paracorticale, solubilitatea în uree-bisulfit este joasă (cca 15%) ; pentru fibrele de lînă cu structură bilaterală orto-para, solubilitatea este intermediară (45—55%), iar pentru fibra mohair, alcătuită în majoritate din celule ortocorticale, solubilitatea este ridicată (cca 75%) [4.32].

Reactivul uree-bisulfit se prepară din 3 g metabisulfit de sodiu și 50 g uree, solvite în apă distilată caldă, aducîndu-se la un volum total de 100 ml. Se controlează *p*H-ul soluției rezultate, care trebuie să fie 7. Probele de lînă se țin în acest reactiv timp de 60 minute, la 65°C, apoi se filtrează, se spală cu soluție diluată de uree-bisulfit, se lasă 15 minute în apă distilată și final se filtrează din nou. Se usucă la etuvă timp de 8 ore la 105°C.

Din datele experimentale rezultă că testul uree-bisulfit este foarte sensibil pentru tratamentele alcaline suferite de lînă, dar furnizează date cu o mare dispersitate. Diferențele obținute pentru un număr mare de probe de lînă tratată identic sînt mari, ajungînd să depășească 10 sau 15%, uneori și mai mult. Această comportare a reactivului nu permite să se obțină ușor date reproductibile, ceea ce constituie o insuficiență. Aceste observații concordă cu altele, existente în literatură. Astfel, Kehren și Otten [4.33] consideră că limitele între care variază valoarea solubilității pentru lîna netratată sînt prea mari (30—50%) și coeficientul mare de variație ar limita utilizarea acestui test. Observații asemănătoare fac și Overgèke și colaboratorii, care arată că reactivul uree-bisulfit pare să reacționeze destul de neregulat [4.34].

Solubilitatea în caprolactamă-bisulfit. Avînd în vedere datele experimentale obținute în laborator precum și observațiile din literatură citate mai sus, M. Grindea și S. Ifrim au propus substituirea ureei, substanță hidrotropă de mare eficacitate, printr-un agent cu acțiune mai puțin energică și anume cu ε-caprolactama. Caprolactama, datorită volumului ei mai mare decît al ureei și datorită lanțului pentametilenic, are desigur în soluție o mișcare mai lentă și face ca testul să fie mai puțin brusc. Ca desfăcător al punților de hidrogen, caprolactama ar acționa mai uniform, ceea ce ar duce la solubilitate mai uniformă, iar datele experimentale vor prezenta o dispersie mai redusă.

S-a cercetat dacă caprolactama nu are singură vreo acțiune asupra lînii. Datele experimentale arată că nici caprolactama și nici bisulfitul, folosite separat, nu dizolvă lîna.

Reactivul caprolactamă-bisulfit se obține dizolvînd 250 g caprolactamă și 15 g metabisulfit de sodiu în 200 ml apă distilată caldă și se aduce apoi toată soluția la un volum de 500 ml. Se lucrează la aceeași temperatură de 65°C cu un raport de flotă de 1/100, timp de 60 minute. Se filtrează pe un filtru G_1 *sau* G_2, se spală cu o soluție diluată de caprolactamă bisulfit și final se spală cu apă distilată. Probele de lînă se usucă timp de opt ore la 105°C, iar pierderea se raportează la materialul anhidru.

S-a lucrat în mod paralel cu reactivul caprolactamă-bisulfit si cu reactivul uree-bisulfit, determinîndu-se solubilitatea lînii merinos și a celei țigaie, precum și a lînii merinos tratată în mediu alcalin și acid. Toate rezultatele obținute arată că în cazul reactivului caprolactamă-bisulfit datele sînt mai puțin disperse decît în cazul reactivului uree-bisulfit [4.35].

Testul caprolactamă-bisulfit este sensibil la lîna tratată atît în mediu acid cît și în mediu alcalin. O lînă tratată alcalin are solubilitatea în caprolactamă-bisulfit mai scăzută decît lîna netratată, în timp ce lîna tratată în mediu acid are această solubilitate mai mare.

Prin analiza filtratului rezultat de la încercările de solubilizare ale probelor de lînă s-a pus în evidență că atît ureea cît și caprolactama sînt agenții care duc polipeptidele în soluție. Deci mecanismul solvirii în acești reactivi, uree-bisulfit și caprolactamă-bisulfit, este identic.

În anul 1970 Kilpatrick și Maclaren au propus un nou test de solubilitate care se bazează pe tratarea lînii cu o soluție de **iodură de sodiu** în etanol apos și în prezență de tributil fosfină. O astfel de soluție are caracter reducător. Acțiunea de reducere se manifestă desigur asupra legăturilor disulfurice, ceea ce explică apariția unui indice de solubilitate ridicat pentru lîna crudă (60—70%) și mult mai mic pentru lîna tratată alcalin [4.49]. Testul se efectuează la temperatura camerei și la un *p*H neutru sau slab alcalin. Acest test este sensibil la modificările suferite de lînă în medii ușor alcaline, în apă fierbinte sau la tratare cu aldehidă formică.

4.3.4. REACTIVI OXIDANȚI

În categoria reactivilor chimici pentru lînă oxidanți pot fi introduși apa de clor, apa de brom, bicromatul de potasiu etc.

Reacția Allwörden. Acțiunea apei de clor sau a apei de brom asupra părurilor animale este utilizată ca test al degradării alcaline.

Formarea de bule fine la suprafața fibrelor de lînă a fost observată de Allwörden în anul 1916. El constată că fibrele care au suferit un tratament alcalin sever, nu mai dau aceste umflături și consideră că reacția constituie un test pentru a evidenția un atac alcalin. În anul 1919 Herbig confirmă rezultatul lui Allwörden și găsește că apa de brom dă de asemenea loc la formarea unor umflături pe suprafața fibrei de lînă. Aceste observații au inițiat cercetările privind histologia stratului cuticular al fibrei de lînă.

În anul 1949 Lindberg a explicat apariția bulelor Allwörden prin proprietatea epicuticulei de a funcționa ca o membrană semipermeabilă. Ea permite pătrunderea clorului, dar nu permite difuzarea produșilor cu greutăți moleculare ridicate, care provin din solubilizarea straturilor mai profunde. Presiunea osmotică care se dezvoltă cu această ocazie determină umflarea epicuticulei și deci formarea bulelor.

Studiind acțiunea apei de brom asupra părurilor animale M. Leveanu și colaboratorii au ajuns la concluzia că apa de clor și apa de brom acționează diferit asupra acestora. În timp ce apa de clor formează bule Allwörden prin ridicarea epicuticulei, apa de brom provoacă uneori ridicarea unui strat mai gros, pe care îl identifică cu cuticula întreagă [4.36]. Trebuie admis că în unele cazuri bromul acționează mai profund, la nivelul cortexului și în acest caz cuticula însăși ar juca rol de membrană semipermeabilă. Se poate presupune că bromul și clorul acționează asupra acelorași straturi profunde, dar în cazul clorului produșii de degradare au greutate moleculară mai joasă și nu sînt opriți decît de epicuticulă.

Oricum, cercetările au arătat că reacția Allwörden este un fenomen osmotic condus de legile echilibrului de membrană Donnan. Timpul de apariție a bulelor este legat de timpul de degradare a stratului cheratinic situat sub epicuticulă. Cu cît potențialul de oxido-reducere al soluției de halogen este mai ridicat, cu atît timpul de apariție a bulelor este mai redus.

Faptul că fibra de lînă degradată alcalin nu mai prezintă bule Allwörden la tratare cu apă de clor sau de brom, se explică prin dizolvarea straturilor periferice ale fibrei, iar umflarea rezultată, nemaifiind împiedicată, apare în mod uniform pe toată lungimea fibrei.

Solubilitatea lînii în apă de brom. M. Leveanu și M. Caillet au propus ca test de solvire a lînii apa de brom [4.37]. Introdusă în soluții de joasă concentrație în apă de brom, lîna cîștigă în greutate, ca urmare a fixării halogenului și a oxidării grupelor cistinice, în grupe sulfonice. În soluții mai concentrate însă, apare

un fenomen de dizolvare a lînii. La concentrații de peste 0,5% pierderea lînii în apă de brom crește foarte repede și ajunge la un maximum pentru concentrația de 2% în brom. S-a ales drept concentrație optimă pentru reactivul de solubilizare a lînii, concentrația de 2%.

Lîna introdusă în apă de brom arată o pierdere în greutate funcție de concentrație, temperatură, *p*H-ul reactivului și de durata tratamentului. Această pierdere în greutate variază și cu pretratamentele suferite de fibră. În cele mai multe cazuri variația este destul de slabă, așa încît acest test nu prezintă avantaje comparativ cu alte testuri de solubilitate. Totuși, tratamentele severe cu hipohalogeniți acizi sau alcalini se traduc printr-o pierdere foarte redusă în apă de brom și pentru identificarea unor astfel de degradări testul poate fi util. Apa de brom dizolvă cu preferință paracortexul [1.38].

În cercetare se utilizează o soluție apoasă de 2% brom, probele fiind menținute în această soluție timp de 60 minute la temperatura de 17°C. Probele se filtrează, se spală cu o soluție apoasă de 1% metabisulfit și apoi cu apă distilată. Se usucă la 105°C și se cîntăresc. Pierderea în greutate se raportează la lîna uscată.

Cifra de bicromat reprezintă numărul de mililitri soluție bicromat de potasiu *N*/10 folosiți pentru oxidarea compușilor organici dizolvați în soluție alcalină, dintr-un gram de lînă. Cifra de bicromat se folosește pentru identificarea unei degradări acide. Principiul metodei are la bază proprietatea lînii care a suferit un tratament acid de a se dizolva într-un procent mai ridicat, în alcalii decît lîna crudă și deci pentru oxidarea substanțelor dizolvate se consumă mai mult bicromat, cu cît lîna este mai degradată acid [4.13].

În afară de reactivii prezentați, pentru studierea modificărilor survenite în lînă se folosesc multe metode de cercetare ca metode cromatografice, polarografice [4.38], determinări de azot, determinarea sulfului [4.39], a acidului cisteic [4.40], a lantioninei [4.41], a cistinei [4.42], a lizino-analinei [4.46] etc.

În cazul degradărilor mai profunde sînt utilizate metodele tinctoriale cum sînt : vopsirea cu albastru de metilen, cu benzopurpurină, cu metiloranj etc. Intensitatea vopsirii depinde de gradul de distrugere a stratului exterior. De multe ori, pentru o mai bună apreciere a degradării fibrelor de lînă, se recurge și la determinări dinamometrice : rezistența la rupere și întinderea fibrei. Prin determinări de secțiune transversală a fibrei, se fac aprecieri privind finețea ei [4.43].

Pentru determinarea procentului în fibră de lînă dintr-un amestec de fibre de natură diferită se folosește metoda fierberii cu soluție de hidroxid de potasiu [4.44], [4.45]. Determinarea procentului de lînă dintr-un amestec de fibre celulozice regenerate se poate face prin oxidarea destructivă a lînii cu o soluție de hipoclorit de sodiu [4.47].

BIBLIOGRAFIE

4.1. Brown, J. C. *The Determination of Damage to Wool Fibres.* J.S.D.C., 75, 1, 1959, p. 11.

4.2. Harris, M., Smith, A. L. *Oxidation of Wool : Alkali Solubility Test for Determining the Extent of Oxidation.* J. Res. N.B.S. 17, 1936, p. 577.

4.3. Houff, H. W., Wills, C. J., Beaumont, R. H. *Chemical Damage in Wool. Part, II : Effects of Alkaline Solutions.* Text. Res. J. 27, 3, 1957, p. 196.

4.4. Andreicovici, Gh., Luchian, A. *Metode de separare a lantiononei din fibrele de lînă.* Industria textilă, 21, 8, 1970, p. 491.

4.5. Gianola, G., Meyer, O., Grillot, R. *Influence de la chaleur sur la solubilité de la laine mérinos.* Bull. I.T.F., 79, 1959, p. 47.

4.6. Allwörden, K. *Die Eigenschaften der Schaffwolle und eine neue Untersuchungsmethode zum Nachweis geschädigter Wolle auf chemischen Wege.* Z. angew. Chemie, 29, 1916, p. 77.

4.7. Rusanovschi, M., Taftă, A. S., Vintilă, R., *Analize chimice în industria textilă.* București, Editura tehnică, 1965.

4.8. Grindea, M., Ifrim, S. *Despre reactivii de solubilizare a lînii.* Industria textilă, 15, 12, 1964. p. 671.

4.9. Overbèke, M. V., Mazingue, G., Outreman, P. *Contributions à l'étude des tests d'altération de la laine.* Bull. I.T.F., 34, 1952, p. 53.

4.10. Harris, M., Smith, A. L. Am. Dyestuff Repor., 25, 1936, p. 542.

4.11. Wibaux, G., Mazingue, M G., Overbèke, M. V. *Solubilité alcaline de la laine en fonction de sa finesse.* Bull. I.T.F., 87, 1960, p. 61.

4.12. Overbèke, M. V., Mazingue, G., Desprets, P. *Contribution à l'etude de l'hydrolyse alcaline de la laine.* Bull. I.T.F. 50, 1954, p. 27.

4.13. Toma, I., Giuglea, A. *Metode pentru determinarea degradării lînii.* Industria textilă, 13, 3, 1962, p. 105.

4.14. Decroix, G., Mazingue, G., Overbèke, M. V. *Test à la paradimethylaminobenzaldehyde pour la détection de l'altération par oxydation de la laine.* Bull. I.T.F., 61, 1956, p. 47.

4.15 Leveau. M. *Utilisation de la cuprièthylène — diamine dans l'étude de l'architecture de la laine.* Bull. I.T.F., 79, 1959, p. 79

4.16. Schirle, Gh., Gianola, G., Meyer, O. *Contribution à l'étude des altérations de la laine. Nouvelles recherches concernant le test de gonflement dans la potasse ammoniacale.* Bull. I.T.F. 58, 1956, p. 57.

4.17. Lennox, F. G. Proc. Int. Wool. Text. Res. Conf. Australia. 1955, p. 502.

4.18. Lennox, F. G. *The Alkaline Thioglicollate Extraction Test for Wool.* Text. Res. J., 23, 1953, p. 949.

Partea a II-a

ACȚIUNEA UNOR AGENȚI FIZICI ASUPRA LÎNII

Capitolul V

INFLUENȚA LUMINII ȘI RADIAȚIILOR

Fibra de lînă este expusă procesului de iradiere naturală și unor alterări independente de intervenția omului. Aceste alterări sînt generate de condițiile concrete de viață a animalelor și de dezvoltare a fibrelor de lînă. Intemperiile, lumina solară, atacul de natură chimică și bacteriană favorizat de lichide biologice și secreții naturale, sînt cauze care provoacă unele modificări ale fibrei de lînă, înainte ca aceasta să fie recoltată.

Lumina și iradierea artificială determină apariția unor modificări fizico-chimice deosebit de importante. Aceste modificări au constituit obiectul multor cercetări.

5.1. ACȚIUNEA LUMINII SOLARE

Lumina solară acționează asupra fibrei de lînă odată cu dezvoltarea acesteia pe corpul animalului. Dacă acțiunea luminii solare este de scurtă durată, modificările produse în fibră sînt de minoră importanță, deoarece lîna este relativ rezistentă la radiațiile luminoase. Dacă însă lîna este expusă un timp mai îndelungat acestor radiații, apar unele modificări de natură fizică și fotochimică, care degradează cheratina.

5.1.1. ACȚIUNI FOTOCHIMICE

La început acțiunea luminii se manifestă asupra stratului solzos care poate fi parțial distrus, iar fibra de lînă capătă un tușeu mai aspru [2.39]. Treptat această acțiune duce la scăderea rezistenței

fibrei și la pierderea elasticității. De mare importanță sînt modificările care privesc comportarea fibrei de lînă în procesul de vopsire, deoarece unii coloranți nu se leagă de porțiunile expuse acțiunii luminii solare ; așa este cazul coloranților slab acizi.

O altă consecință a acțiunii luminii solare asupra fibrei de lînă o constituie îngălbenirea acesteia. Dintre radiațiile solare, cele care provoacă îngălbenirea lînii sînt radiațiile ultraviolete [5.1]. Intensitatea îngălbenirii lînii crește proporțional cu scăderea lungimii de undă a radiațiilor. Se apreciază că efectul cel mai intens îl au radiațiile cuprinse între lungimile de undă de 290 și 311 mμ [5.2]. Dacă acțiunea luminii solare se prelungește mai mult, colorația se intensifică și lîna se alterează căpătînd o colorație galben-brună [2.39]. Ca o măsură a schimbării culorii lînii iradiate, Launer a propus factorul de reflecție a luminii (reflectance) care se determină pentru o probă de control și pentru o alta iradiată [5.3].

Deși s-au făcut multe cercetări care privesc acțiunea luminii asupra lînii, totuși mecanismele transformărilor fotochimice ale cheratinei sînt puțin cunoscute. Se admite unanim că lumina atacă în primul rînd puntea cistinică. Conținutul în cistină și în sulf scade cu creșterea duratei de expunere a lînii la lumină. Faptul că puntea cistinică se rupe, explică scăderea rezistenței mecanice a lînii expuse la lumină și creșterea solubilității în alcalii.

În afară de ruperea punții cistinice, lumina atacă în oricare măsură legăturile peptidice, deoarece se constată o îmbogățire în grupe aminice a cheratinei. Acest atac însă este destul de limitat, curba titrării acide a lînii iradiate fiind practic identică cu cea obținută pentru lîna neiradiată. S-a arătat că independent de natura și de intensitatea radiațiilor, acțiunea acestora depinde de umiditatea lînii și de *p*H-ul ei. Atacul fotochimic este favorizat de prezența acizilor și a aerului [5.4].

Dintre catenele laterale ale lanțului polipeptidic sînt atacate fotochimic resturile de triptofan și tirozină, care se distrug parțial, la radiații de diferite lungimi de undă. Lumina solară cauzează distrugerea parțială a histidinei, serinei, treoninei, prolinei, metioninei, izoleucinei, leucinei și fenilalaninei [5.5]. În același timp scade conținutul în acid cisteic și cisteină, produși care pot proveni din alți amino-acizi. Din alte cercetări rezultă că în lîna iradiată se formează și grupe hidrodisulfurice (—S—SH), prin scindarea legăturilor C—S din resturile cistinice [5.9].

Pe lîna expusă la lumina solară sau la iradiere cu radiații ultraviolete apar radicali liberi, care probabil favorizează procesele de degradare, în special cele oxidative. S-a pus în evidență că

acești radicali liberi se formează de preferință în zonele fibrei în care există o ordonare mai avansată, adică în zonele cristaline, unde pătrunderea apei și a oxigenului este minimă. De asemenea s-a arătat că acești radicali liberi se formează și în timpul iradierii cu lumină solară, cînd lîna se găsește pe animalul viu. Părțile din cheratină care conțin nuclee aromatice sînt acelea pe care se găsesc radicalii liberi [5.6]. Cercetări mult mai recente efectuate asupra lînii la temperatura camerei și în absența aerului au arătat că acizii aminici aromatici sînt într-adevăr părțile din cheratină pe care se formează radicalii liberi [5.7].

În procesul de îngălbenire a lînii prin lumina solară pare să fie implicat un mecanism oxidant, analog fotodegradării și îngălbenirii poliamidelor și mătasei naturale. Se consideră că fenomenul de îngălbenire a poliamidelor are loc printr-un mecanism de apariție a radicalilor liberi, implicînd formarea hidroperoxizilor [5.38]. Un mecanism similar, prin radicali liberi, poate să aibă loc și în cazul fotoîngălbenirii lînii. Deși resturile de cistină, triptofan și tirozină sînt puternic implicate în procesul de îngălbenire, există dovada că resturile de glicină și alanină pot interveni atît în procesul de îngălbenire prin căldură cît și prin iradiere [5.39]. Meybeck J. și Meybeck A. au presupus că resturile de glicină și alanină pot fi locurile de formare a radicalilor liberi de tip peroxidic și a intermediarilor înrudiți [5.40].

5.1.2. EFECTUL DE FOTOALBIRE

O observație deosebit de interesantă este aceea că lumina solară produce asupra lînii și un efect de albire.

Cercetări detaliate privind acțiunea diferitelor regiuni spectrale ale luminii albe asupra lînii au pus în evidență faptul că radiațiile din apropierea ultravioletului, cu lungimile de undă de 365 și 389 mμ, îngălbenesc lîna în primele 5 minute de iradiere, urmînd apoi un proces de albire [5.8]. Evident, fenomenul de fotoalbire are loc asupra lînii nevopsite și numai în acest caz el se poate constata direct. Acest fenomen are loc în mod selectiv, adică numai la anumite lungimi de undă ale radiațiilor. Astfel în domeniul vizibil, la lungimile de undă de 405 și 546 mμ apare de asemenea un proces de albire a lînii.

H. F. Launer a arătat că lîna tinde să se conformeze din punct de vedere spectral luminii căreia îi este expusă, devenind mai albastră în lumina albastră, mai verde în lumina verde, mai albă în lumină albă etc. [5.10]. Interpretarea acestui fenomen constă în aceea că o parte a structurii macromoleculare din lînă,

absorbind energia radiantă de o lungime de undă dată, satisface necesitățile unei anumite energii și nu absoarbe lumina în continuare, ci reflectă și transmite fotoni corespunzători acelei lungimi de undă.

Cercetările au arătat că resturile de acizi aminici din cheratina parțial degradată în timpul îngălbenirii cu radiații ultra-violete, sînt în foarte mică măsură degradați mai departe, prin expunerea lînii la radiații cu lungimi de undă mai mari [5.11]. Pentru verificarea acestei concluzii s-a supus iradierii o soluție neutră, formată dintr-un amestec de acizi aminici liberi, care se găsesc în compoziția lînii. Iradierea s-a făcut cu radiații de lungimi de undă de 290 — 310 mμ, care au cel mai intens efect de îngălbenire. Analizele efectuate după iradiere au pus în evidență scăderea concentrațiilor în cistină și triptofan și într-o mai mică măsură în metionină, histidină, tirozină și în arginină. Acest amestec de acizi aminici îngălbenit în ultra-violet, a fost supus iradierii în continuare cu lumină albastră, deci cu lungime de undă mai mare, fără să se observe albirea totală a soluției. Iradierea însă cu lumină albastră, practicată înainte și după îngălbenire, cauzează mai puțină distrugere acizilor aminici, decît iradierea cu radiații ultraviolete.

Cercetările arată că în procesul de albire a lînii are loc totdeauna distrugerea cistinei, triptofanului, tirozinei și histidinei. Totuși, în cazul albirii parțiale cu lumină de lungimi de undă mai mari, a soluției de acizi aminici îngălbenită în ultra-violet, nu se observă decît o foarte mică degradare a acestor acizi aminici.

Aceste observații i-au permis lui Lennox și colaboratorilor [5.11] să presupună că acțiunea parțială de albire fotochimică a luminii vizibile este limitată în mare parte la produșii galbeni. Reversibilitatea parțială a îngălbenirii și albirii lînii și absența schimbărilor apreciabile în compoziția acizilor aminici în timpul albirii cu lumină albastră, arată că schimbarea culorii poate fi datorată prezenței resturilor de acizi aminici, care au proprietatea de a lua structuri chimice ușor reversibile în procesele de oxido-reducere.

O astfel de comportare se găsește în cazul fenolilor polihidroxilici și a chinonelor, deci astfel de produși pot fi implicați în procesele de albire-îngălbenire. Se poate deduce că resturile de tirozină iau parte la aceste procese. După Launer atunci cînd lîna este expusă la lumina solară, reacțiile care determină procesul de albire și îngălbenire sînt concurente.

Oricum, lumina poate albi lîna, care a fost îngălbenită prin diferite metode. Pentru o albire rapidă, lumina nu trebuie să con-

ţină radiaţii cu lungimi de undă mai mici de 360 mμ. Spre evitarea unor procese de îngălbenire este de dorit ca radiaţiile ultraviolete să lipsească complet. S-a găsit că fotoalbirea lînii expusă anterior la radiaţii ultraviolete cu lungimea de undă de 254 mμ, are loc mult mai repede decît albirea la întuneric [5.12].

Impregnarea lînii cu acid tioglicolic şi expunerea ei la lumina albastră, determină o albire deosebit de rapidă. Acidul tioglicolic cauzează deteriorarea lînii prin reducere ; dacă însă i se adaugă sulfat de zinc, procesul de fotoalbire este accelerat, iar fibra nu este atacată [5.49]. Această metodă de fotoalbire poate avea utilizări industriale.

Fotoalbirea lînii are unele avantaje, în comparaţie cu metodele chimice folosite în industrie şi anume : este un proces uscat care nu ridică probleme de poluare, evită aspectele legate de fenomenele de contracţie şi împîslire a fibrelor de lînă şi necesită puţină forţă de muncă. Rezultatele obţinute în cazul fotoalbirii lînii sînt comparabile cu cele obţinute cu peroxizi [5.13].

5.1.3. EFECTELE LUMINII ASUPRA VÎRFULUI FIBREI

Aşa precum s-a mai afirmat, acţiunile fotochimice şi intemperiile se manifestă asupra fibrei de lînă odată cu dezvoltarea acesteia pe animalul viu. Se înţelege că vîrful unei fibre de lînă este expus acestor acţiuni un timp mai îndelungat decît baza, iar după formarea fibrei, baza este mai protejată decît vîrful. Rezultă că cheratina care alcătuieşte vîrful fibrei va fi modificată, în comparaţie cu cea care alcătuieşte baza fibrei. Diferenţierile între vîrful şi baza fibrelor de lînă s-au urmărit într-o lucrare recentă [5.14], folosind testul de identificare a oxidării cu para-dimetil-amino-benzaldehidă, indici dinamometrici şi metoda termogravimetrică. Rezultatele pun în evidenţă faptul că vîrful fibrei este mai degradat prin oxidare decît baza fibrei. Astfel, prin tratarea fibrelor de lînă cu o soluţie acidă de paradimetil-amino-benzaldehidă în prezenţă de acid clorhidric concentrat fibra ia coloraţie albastră-violetă. Această coloraţie apare chiar la începutul tratării mult mai intens la vîrful fibrelor. După spălare cu apă distilată şi uscare la temperatura camerei, diferenţa privind intensitatea colorafiei vîrfului faţă de baza fibrei, este încă şi mai evidentă : în timp ce baza fibrei devine practic incoloră sau foarte puţin colorată, vîrful menţine coloraţia sa albastră-violacee.

Curbele termogravimetrice obţinute în cazul distrucţiei termice a vîrfurilor fibrelor de lînă sînt diferite de cele care re-

flectă distrucţia termică a bazei fibrelor, ceea ce denotă existenţa unor diferenţe în structura chimică a cheratinei care se găseşte în componenţa acestor părţi. Desigur că aceste diferenţe privesc mai întîi gradul de reticulare prin punţi cistinice. Se observă că vîrful fibrelor reţine un procent mai ridicat de apă decît baza. Acest fenomen s-ar putea explica prin aceea că în procesul de oxidare fotochimică a grupelor cistinice apar noi grupe cu capacitate hidrofilă ridicată, încît moleculele de apă pot fi uşor atrase şi reţinute prin punţi de hidrogen.

Indicii dinamometrici, respectiv rezistenţa la rupere şi alungire, au valori mai ridicate pentru bază în comparaţie cu vîrful fibrei. Scăderea acestor indici se explică de asemenea prin scăderea gradului de reticulare a cheratinei datorită atacului fotochimic asupra punţilor cistinice [5.15].

Din determinările efectuate asupra conţinutului de sulf s-a constatat că o cantitate apreciabilă din sulful total de la vîrful fibrelor se pierde datorită acţiunii lumini solare desfăşurată în timpul creşterii fibrei. Se apreciază că datorită acţiunii luminii solare 28% din legăturile cistinice din vîrful fibrelor se descompun. Baza fibrei de lînă este mai bogată în sulf total decît vîrful.

Deoarece există diferenţe între constituţia vîrfului şi bazei fibrei de lînă, vor apare comportări diferite şi în procesul de vopsire. Aceste diferenţe însă pot fi îndepărtate prin folosirea unor coloranţi de bună egalizare în vopsirea lînii.

5.2. ACŢIUNEA RADIAŢIILOR ULTRAVIOLETE

Lîna supusă acţiunii radiaţiilor ultraviolete este susceptibilă de modificări importante atît fizice cît şi chimice. Aceste modificări apar mai întîi asupra stratului cuticular, iar în cazul unei iradieri mai prelungite este atacat şi cortexul. În aceste condiţii, unii acizi aminici mai sensibili la acţiunea radiaţiilor ultraviolete, sufăr importante schimbări chimice. De asemenea un efect notabil al acestei acţiuni este fenomenul de îngălbenire.

5.2.1. MODIFICĂRI FIZICE

Un prim efect asupra lînii al procesului de iradiere cu radiaţii ultraviolete îl constituie creşterea vitezei de contracţie a fibrei. Efectul este asemănător cu cel produs prin tratarea lînii cu acid tioglicolic sau cu acid acetic.

Lîna iradiată în ultraviolet și apoi introdusă într-o soluție de bromură de litiu se contractă intr-un timp mult mai scurt decît lîna neiradiată. Fenomenul se explică prin transformarea legăturilor disulfurice în timpul iradierii, legături care au un efect maxim asupra vitezei de supracontracție [5.16]. Observații asemănătoare au făcut și Astbury și Woods ; ei au arătat că iradierea lînii în ultraviolet are ca efect reducerea timpului necesar realizării unui anumit grad de supracontracție indusă în prezența vaporilor de apă.

S-a constatat de asemenea că lîna iradiată identic cu radiații ultraviolete, în apă, în atmosferă de azot și în vid, determină totdeauna o accelerare similară a vitezei de supracontracție.

Desigur că radiațiile de oricare lungime de undă, acționează mai întîi asupra stratului cuticular al fibrei de lînă. În cazul radiațiilor ultraviolete, cuticula este modificată. Această concluzie se bazează pe constatarea că o lînă iradiată cu radiații ultraviolete absoarbe mult mai repede coloranții din soluție. Se știe că epicuticula constituie o barieră la absorbția coloranților, iar după unele păreri acest rol îl joacă stratul cuticular în întregime. Dacă stratul cuticular este îndepărtat, procesul de iradiere a fibrelor de lînă nu mai influențează viteza de absorbție a coloranților și deci prin iradiere se modifică numai acest strat.

Pentru a verifica justețea acestei păreri, Haly a îndepărtat stratul cuticular al fibrelor de lînă, printr-un proces de abraziune, folosind un dispozitiv construit în mod special pentru acest scop. Fibrele de lînă decojite au fost apoi împărțite în două. O parte a fost supusă procesului de iradiere, în condiții în care fibrele necojite și iradiate manifestă o creștere mare a vitezei de vopsire. Fibrele decojite, atît cele iradiate cît și cele neiradiate au fost introduse într-o soluție de coloranți la temperatura camerei și s-a urmărit procesul de colorare. S-a constatat că ambele mostre au aceeași comportare față de coloranți, absorbindu-i din soluție cu aproximativ aceeași viteză [5.17].

Acțiunea radiațiilor ultraviolete a fost urmărită și în alte condiții. Fibre intacte de lînă au fost tratate timp de 10 minute într-o soluție diluată de hidroxid de potasiu în butanol. Se consideră că prin acest tratament este atacată numai suprafața fibrei. O parte din aceste fibre au fost apoi iradiate. În continuare fibrele iradiate și neiradiate au fost supuse procesului de vopsire și s-a constatat că viteza de vopsire este aproximativ aceeași în ambele cazuri. Aceste încercări demonstrează că în timpul procesului de iradiere în ultraviolet este atacat cu predilecție stratul cuticular al fibrei.

Din reacția Allwörden se trage concluzia că epicuticula nu este distrusă prin iradiere în ultraviolet. Dacă fibrele de lînă iradiată se introduc în apă de brom, apar bule Allwörden la suprafața fibrei. Se observă însă că în cazul fibrelor iradiate bulele apar după un timp mult mai lung, aproximativ după două ore, în timp ce în cazul unei fibre intacte apar după 5 minute. În afară de aceasta se mai observă și o altă diferență : în timp ce pe fibrele neiradiate bulele sînt mari și mai îndepărtate între ele, pe fibrele iradiate ele sînt mai mici și mai puține la număr. Și din aceste constatări se trage concluzia că suprafața fibrei a fost afectată prin iradiere.

Deoarece suprafața fibrei a fost modificată, rezultă că prin iradiere se manifestă și proprietățile fricționale ale fibrelor. Este de așteptat prin urmare ca proprietățile de împîslire și comportarea la piuare să fie diferite pentru lîna iradiată în comparație cu lîna intactă.

Prin iradierea unei țesături de lînă pe ambele fețe, într-un timp mai îndelungat, s-a constatat că, după echilibrare în atmosferă, conținutul în umiditate pentru proba iradiată a scăzut de la 11,60% la 9,60% [5.19]. Rezultă că prin iradiere este afectată repriza lînii.

5.2.2. MODIFICĂRI CHIMICE

În timpul procesului de iradiere a lînii cu radiații ultraviolete sînt afectați mai mulți acizi aminici din componența cheratinei. Mai ușor sînt atacați acizii aminici cu sulf și în primul rînd cistina, avînd loc procese de oxidare. Produșii care se formează din cistină sînt cisteina și acidul cisteic, dar probabil apar și alți produși care sînt capabili să reacționeze cu reactivii mercurici [5.18]. Prin iradierea lînii cu radiații ultraviolete în soluție de azotat de plumb sau în soluție de acetat de plumb apare o colorație brună. Apariția acestei colorații se datorește probabil formării grupelor —SH, care pot reacționa cu sărurile de plumb [5.19].

Analize cantitative de acizi aminici din hidrolizatele țesăturilor de lînă, iradiate în ultraviolet timp îndelungat pe ambele fețe, arată o importantă distrugere a cistinei. De asemenea procesul de iradiere cauzează o distrugere notabilă a treoninei și histidinei. Este afectat și conținutul în amoniac, a cărui proveniență poate fi explicată în mare parte din procesul de iradiere sau prin procesul de hidroliză care urmează iradierii. Din studiul rezultatelor analitice ale procentelor de acizi aminici, se apreciază că efectul principal care apare în timpul iradierii constă în conversia grupărilor —S—S— în grupe mercaptanice —SH [5.19].

S-a încercat, ca pe baza transformărilor suferite de cistină în timpul iradierii, să se explice îngălbenirea lînii. S-a arătat însă că fenomenul îngălbenirii nu poate fi datorat unor schimbări chimice simple ale cistinei. În acest scop grupele cistinice din cheratină au fost convertite în grupe tioeterice prin procese de reducere și alchilare. Prin îngălbenirea lînii în ultraviolet precum și prin alte metode, s-a constatat că viteza de îngălbenire este tot atît de mare pentru lîna alchilată cît și pentru lîna nealchilată [5.20]. Rezultă că în procesul de iradiere sînt afectați și alți acizi aminici, care pot îmbrăca structuri cromofore ; este cazul acizilor aminici cu nuclee aromatice.

În afară de scăderea conținutului în cistină, prin tratarea lînii cu radiații ultraviolete scade și conținutul în triptofan. De asemenea prin experiențe efectuate în xenon s-a arătat că în procesul de iradiere scade și conținutul în tirozină și în mai mică măsură sînt distruse metionina și histidina [5.21]. Cercetări detaliate și în diferite condiții au arătat că prin iradierea în ultraviolet tirozina este transformată în 3,4-dihidroxifenilalanină (*DOPA*). Acest proces are loc în aer și în absența unor enzime caracteristice sau a unor agenți de oxidare [5.23].

Gradul de transformare a acizilor aminici afectați este funcție de lungimea de undă. Inglis și Lennox au arătat că odată cu scăderea lungimii de undă a radiațiilor ultraviolete la care este expusă lîna, crește concentrația în grupe tiolice în timp ce concentrația în cistină și triptofan scad. Mărind durata de expunere la iradiere crește în mod simțitor cantitatea de cistină distrusă, dar nu se intensifică distrugerea altor acizi aminici și nici procesul de îngălbenire nu este favorizat.

Este de notat faptul că prin iradiere în ultraviolet a soluțiilor apoase de alanină la $pH = 9$, apar urme de serină și etil-amină [5.23]. Formarea serinei presupune apariția radicalilor liberi, cum ar fi radicalul hidroxilic OH. Radicalii liberi se formează în procesul de îngălbenire a lînii prin expunere la radiații ultraviolete.

5.2.3. PROCESUL DE ÎNGĂLBENIRE

Prin exunerea lînii la radiații ultraviolete, aceasta se îngălbenește. Procesul de îngălbenire a lînii este deosebit de complex și poate fi explicat admițînd că în timpul iradierii sînt afectați mai mulți acizi aminici, care prin structurile chimice noi pe care le obțin joacă rol cromoforic. Astfel de structuri chimice absorb lumina de lungimi de undă superioare valorii de 400 mμ, deci

absorb în domeniul vizibl și reflectă radiațiile complimentare, ceea ce face ca lîna să apară colorată. Evident, dacă lîna apare colorată în galben, acizii aminici transformați prin iradiere absorb radiațiile cu lungime de undă cuprinse între 435 și 480 m μ.

Cercetările au arătat că prin expunere la radiații ultraviolete lîna capătă nu numai coloratia galbenă, ci și o nuanță verzuie. S-a constatat însă că această coloratie verde slăbește repede, după ce procesul de iradiere încetează [5.22]. În acest caz structurile chimice care dau nuanțe de verde-gălbui absorb radiațiile cu lungimi de undă cuprinse între 400 și 435 mμ.

Intensitatea coloratiei galbene scade, devenind stabilă la aproximativ jumătate din intensitatea inițială, ceea ce arată că și structurile chimice se schimbă parțial după încetarea procesului de iradiere. Schimbarea culorii demonstrează că reacțiile chimice în lînă au loc și după iradiere [5.48].

Natura tranzitorie, aparent reversibilă a structurilor care determină apariția coloratiilor, arată că acestea se găsesc la un nivel energetic nestabil, asemănător radicalilor liberi. Concomitent cu apariția și dispariția înverzirii lînii, Windle a observat ridicarea și coborîrea rezonanței paramagnetice electronice, care se atribuie radicalilor liberi. Apariția radicalilor liberi favorizează procese de oxido-reducere care duc la formarea unor structuri chimice ce pot explica închiderea și deschiderea coloratiei lînii. Procesul de îngălbenire a lînii în ultraviolet este precedat de un fenomen de înverzire, deseori neobservat.

Desigur că procesele chimice care apar în timpul iradierii lînii depind și de energia fotonului. Dacă această energie este suficient de ridicată apar desfaceri de legături chimice și unele procese de rupere moleculară, care duc la schimbarea absorbției luminii [5.8]. S-a constatat că prin creșterea energiei fotonilor care interacționează cu lîna, procesul de îngălbenire este favorizat. Știind că energia fotonului este invers proporțională cu lungimea de undă, rezultă că prin iradierea lînii cu radiații ultraviolete de lungimi de undă mai mici, îngălbenirea va fi mai intensă.

Cele mai multe lucrări efectuate asupra procesului de îngălbenire a lînii tind să arate că : acest fenomen se explică prin transformarea sau degradarea unui număr limitat de acizi aminici. Dintre aceștia un rol important joacă cistina, tirozina, histidina și triptofanul, dar nu s-a găsit o corelație evidentă între gradul de destrucție și îngălbenire [5.18].

Asquith și Broocke au arătat că prin expunere la iradiere în ultraviolet a unei soluții ce conține numai acizi aminici, apare o

coloraţie galbenă [5.24], ceea ce dovedeşte că unii acizi aminici se transformă. Deşi produşii de fotoliză a unor acizi aminici ca cistina, metionina, tirozina şi triptofanul au fost cercetaţi în mod detaliat, totuşi nu s-a identificat în mod sigur nici un pigment galben.

Poate exista o oricare îndoială asupra aplicării rezultatelor obţinute din studierea comportării la radiere a acizilor aminici liberi la structura cheratinei iradiate, dar este sigur că resturile de acizi aminici distruse în proteine, sînt distruse şi atunci cînd acizii aminici sînt iradiaţi în soluţie.

Se cunoaşte că pentru cei mai mulţi acizi aminici gradul de îngălbenire depinde de *p*H [5.24]. Prin studierea comportării la îngălbenire în ultraviolet a soluţiilor de acizi aminici în prezenţă de acid clorhidric, s-a arătat că ordinea intensităţii coloraţiei formate este următoarea : triptofan > tirozină > cistină > histidină.

Dacă durata de iradiere se prelungeşte în cazul acestor acizi aminici, gradul de îngălbenire ajunge la un maxim şi apoi începe un proces de albire [5.25]. Dacă în cazul acizilor aminici cu nuclee aromatice apariţia coloraţiei galbene se poate explica prin formarea unor anumite structuri cromorfe, în cazul cistinei este mai greu de imaginat apariţia unor astfel de structuri. Formarea unor grupări cromorfe pe cistină se poate concepe prin reacţii de oxidare, rezultînd grupe >S=O care probabil pot contribui la apariţia culorii. Părerea după care prin iradierea cistinei s-ar forma un polimer de acid piruvic [5.26], căruia s-ar datora apariţia coloraţiei galbene, nu a fost confirmată [5.25]. În nici un caz un astfel de polimer nu se poate forma prin iradierea lînii.

S-a arătat că în timpul iradierii histidinei, tirozinei şi cistinei, cea mai mare parte din aceşti compuşi a fost distrusă, cînd se ajunge la un maximum de îngălbenire. Triptofanul rezistă mai bine, chiar cu prelungirea duratei de iradiere. S-a constatat de asemenea că în afară de cistină, nici un acid aminic nu se îngălbeneşte în absenţa oxigenului.

Din studiile efectuate asupra procesului de iradiere în ultraviolet a soluţiilor de acizi aminici liberi, se poate deduce că acizii aminici sînt transformaţi şi se poate accepta că resturile acestor acizi aminici contribuie la îngălbenirea lînii cînd aceasta este iradiată. Procesele chimice care au loc şi ce structuri chimice se formează prin iradierea cheratinei în ultraviolet, încă nu se poate spune cu precizie.

Fenomenul de îngălbenire a lînii joacă un rol important în practică, mai ales atunci cînd lîna urmează a fi vopsită în nuanţe

deschise. Aceste coloraţii se schimbă uneori prin expunerea materialului vopsit la lumina solară, deşi rezistenţa la lumină a coloranţilor utilizaţi este bună [5.27].

Se cunosc cercetări care au pus în evidenţă faptul că unele substanţe organice, cum sînt aldehidele aromatice sulfonate, accelerează procesul de îngălbenire a lînii. Astfel de proprietăţi se întîlnesc la aldehidele sulfonate din seria stilbenului [5.28]. De asemenea procesul de îngălbenire a lînii este influenţat şi de prezenţa ionilor metalici. S-a pus în evidenţă că la doze egale de radiaţii, probele de lînă care conţin ioni ferici sau cuprici se îngălbenesc într-un grad mai ridicat decît lîna care conţine mai puţini astfel de ioni [5.29]. Rezultă că apa folosită în procesul de spălare a lînii nu trebuie să conţină ioni metalici. Este bine ca această apă să fie controlată din acest punct de vedere, înainte de utilizare.

5.3. POSIBILITĂŢI DE EVITARE A ÎNGĂLBENIRII

Prorietatea lînii de a se îngălbeni constituie o insuficienţă importantă, care pune probleme dificile practicii. Avînd în vedere faptul că îngălbenirea lînii este produsă nu numai de iradiere, ci şi de căldură şi tratamente alcaline, precum şi de alte cauze, rezultă că dificultăţile practice care pot să apară se extind la o scară mult mai largă.

În vederea înlăturării acestei insuficienţe s-au întreprins un număr mare de cercetări şi s-au găsit o serie de substanţe organice şi unele substanţe macromoleculare, care au proprietatea de a inhiba procesul de îngălbenire a lînii la lumina solară sau prin iradiere cu radiaţii ultraviolete. Dintre aceste substanţe fac parte aldehida formică, fosfaţii trialchilici, titanaţi tetraalchilici şi altele.

Milligan şi Tuscker au arătat că răşinile obţinute din tiouree şi aldehidă formică reduc îngălbenirea lînii provocată de lumina solară. S-a găsit de asemenea că aplicarea unui amestec de tiouree şi aldehidă formică asupra lînii duce la protejarea acesteia şi inhibarea îngălbenirii. Acest tratament prezintă avantajul că nu afectează tuşeul şi coloraţia lînii [5.30].

Cercetări detaliate efectuate de Inglis şi Simpson au arătat că prin tratarea probelor de lînă cu tiouree şi formaldehidă, aproximativ 85% din conţinutul în triptofan a intrat în reacţie cu substanţele de tratare [5.33]. Ştiind că în procesul de îngălbenire a

lînii, triptofanul joacă un rol important, reacția de legare a acestuia în timpul tratării lînii cu tiouree și aldehidă formică, explică împiedicarea îngălbenirii lînii prin astfel de tratare. Dealtfel și în alte lucrări [5.11] se arată că prin tratarea lînii cu tiouree și formaldehidă participă la reacție cistina, tirozina, histidina și triptofanul, toți acești produși fiind implicați în procesul de fotodegradare a lînii.

În afară de modificarea chimică a resturilor de acizi aminici sensibili la lumină, tratarea cu tiouree-formaldehidă schimbă și repriza lînii, care scade cu creșterea concentrației în tiouree. Aceasta justifică părerea după care ameliorarea rezistenței la îngălbenirea umedă în comparație cu îngălbenirea uscată, poate fi datorată îndepărtării apei din regiunile fibrei care sufăr fotoliza.

Împiedicarea îngălbenirii lînii poate fi datorată și proprietăților antioxidante ale complexului format din tiouree-formaldehidă și cheratină. Această părere este în concordanță cu proprietățile tioureei atît ca agent de complexare cît și de protecție la iradiere.

În unele tratamente de îmbunătățire a rezistenței lînii la contracție este favorizat procesul de îngălbenire ; dacă însă printr-un proces suplimentar se depune pe lîngă un polimer, îngălbenirea este mult mai slabă. Cercetările au arătat că astfel de acțiuni au produsele comerciale cunoscute sub numele de : Produsul *L F (Sandoz)* și *Erioclorite B (Geigy)* [5.31].

Kirkpatrick și Maclaren au întreprins un studiu laborios asupra posibilităților de prevenire a îngălbenirii lînii la lumina solară. Ei au folosit o gamă largă de compuși organici aparținînd diferitelor clase ca : hidrocarburi, eteri, aldehide, cetone, acizi, esteri, amide, amine și alți compuși, totalizînd 270 substanțe, care au fost testate. Aceste substanțe au fost aplicate din solvenți obișnuiți ca : apa, soluții apoase alcaline și acide, alcool etilic, acetonă, benzen, eter, dimetilformamidă și acid formic. Mostrele de lînă au fost imersate în soluțiile substanțelor de testare, folosindu-se un raport de f'otă de 1/30 ; concentrațiile soluțiilor folosite au fost cuprinse între 1 și 10%. După expunere la lumină solară sau artificială s-a urmărit gradul de îngălbenire și s-a ajuns la concluzia că 16 dintre substanțele folosite au proprietatea de a inhiba procesul de îngălbenire, atît la lumina solară cît și la cea artificială. Dintre aceste substanțe fac parte : formamida, ureea, acidul p-toluensulfonic, tioureea, acidul stearic, lactatul de etil, diciclohexilamina, ciclohexilamina, acidul maleic, 2-4-dihidroxi-benzofenona și altele [5.32].

Tucker a arătat că și alte substanțe organice protejează lîna la îngălbenire față de lumina solară ; astfel de acțiune manifestă

compușii organici cu sulf în moleculă cum sînt tiolii și compușii care în afară de sulf conțin o grupare carboxilică liberă [5.34]. S-au studiat mai mulți astfel de compuși ca : acidul tioglicolic, acidul 2-mercaptopropanoic, acidul 3-mercaptopropanoic, acidul 4-mercaptobutanoic, 2-mercaptoetanolul, cisteina, *N*-acetil cisteina, acidul cisteic, dimetilsulfoxidul, dimetil-sulfona, metionina, *N*-acetil metionina, acidul mercaptosuccinic și alții. Dintre compușii examinați, cea mai bună protecție la îngălbenire o au tiolii și tioeterii și în primul rînd acidul tioglicolic, acidul 2-mercaptopropanoic, acidul *S*-etil-tioglicolic și *N*-acetil cisteina. Este interesant de reținut că esterii acidului tioglicolic nu sînt eficienți, iar *S*-alchil derivații acidului tioglicolic sînt eficienți numai cînd grupa alchilică este mică ; de exemplu acidul *S*-etil tioglicolic are acțiune de protecție în timp ce acidul *S*-lauril tioglicolic este complet inefectiv.

De asemenea în seria homoloagă a mercapto-acizilor, capacitatea de protecție la îngălbenire scade cu distanța dintre grupele mercaptanice și carboxilice. De exemplu acidul mercaptopropanoic are un efect moderat, în timp ce acidul mercaptobutiric are un efect de protecție mai slab.

Din experiență rezultă că apropierea dintre grupele tiolice și carboxilice pare să fie o condiție pentru apariția unei proprietăți eficiente împotriva îngălbenirii. În aceste molecule, densitatea electronică pe atomul de sulf este mai scăzută datorită efectului *—I* al grupării carboxilice și acest atom ar deveni astfel mai apt pentru legarea oxigenului sau chiar a unor radicali liberi, care favorizează îngălbenirea.

S-a găsit că și derivații mono sau disubstituiți ai tioureei au acțiune de protecție a lînii împotriva îngălbenirii, însă în prezența aldehidei formice [5.35]. Caldwell și Milligan au găsit că formarea legăturilor covalente între grupele tioureidice și cheratină întîrzie mult îngălbenirea lînii prin expunerea acesteia la lumină, fără a fi necesară tratarea cu aldehidă formică. Grupele ε-amino ale resturilor de lizină au fost transformate în derivați tioureidici prin tratarea lînii cu izotiocianat de metil, lucrîndu-se în dimentilformamidă sau în dimetil-sulfoxid, cînd are loc reacția :

$$\text{Lînă—NH}_2 + \text{CH}_3\text{—NCS} \longrightarrow \text{Lînă—NH—CS—NH—CH}_3$$

Efectul tratării cu metil-izotiocianat în scăderea îngălbenirii nu poate fi datorat simplei modificări a restului de lizină deoarece probe de lînă în care grupele amino au fost acetilate cu N-acetoxi-succinimidă se îngălbenesc chiar mai repede decît probele netratate. Un rezultat similar se obține dacă probele de lînă acetilate

și netratate sînt expuse la lumina unei lămpi cu mercur. Tratarea lînii cu cianat de potasiu, care transformă grupele aminice în grupe ureido, determină de asemenea creșterea gradului de îngălbenire la lumina solară. Prin urmare pare probabil că tratarea lînii cu metilizotiocianat întîrzie fotoîngălbenirea prin introducerea grupelor tioureidice și nu prin simplă modificare a grupelor aminice [5.36]. Totuși metilizocianatul nu împiedică îngălbenirea favorizată de prezența unor agenți care cresc gradul de strălucire a lînii, ci împiedică numai îngălbenirea fibrei netratate.

Mecanismul precis prin care unii compuși chimici protejează lîna contra îngălbenirii prin lumină nu este încă bine cunoscut. Se poate aprecia că unele substanțe își manifestă acțiunea de protecție la îngălbenirea lînii prin absorbția radiațiilor ultraviolete; este cazul sării de amoniu a acidului 2,4-dihidroxibenzofenon-2′-sulfonic. Alte substanțe au proprietatea de a lega radicalii liberi care se formează în cheratină în timpul procesului de iradiere și îngălbenire. Din această categorie fac parte tributil-fosfatul și alți compuși alchilici anorganici, care prin iradiere se rup homolitic formînd radicali liberi; aceștia printr-un proces de coligare, anihilează acțiunea radicalilor liberi generați de cheratina iradiată. Inglis și Simpson au propus că protecția la îngălbenire conferită de tiouree-formaldehidă este datorită proprietăților antioxidante [5.33]. Unii agenți de reducere care nu conțin sulf opresc îngălbenirea. De asemenea Graham și Statham [5.37] au indicat că prezența unui agent de reducere adsorbit, întîrzie îngălbenirea la lumina solară a lînii albite și tratată cu substanțe de albire optică. Aceste observații permit susținerea unui mecanism oxidant care apare în procesul de îngălbenire a lînii.

5.4. ACȚIUNEA RADIOIZOTOPILOR ASUPRA LÎNII

Efectul radiațiilor nucleare asupra cheratinei depinde de doza de iradiere la care lîna a fost supusă. Kirby și Rutherford au supus lîna la doze de radiații cuprinse între 10^{15} și 10^{18} *n.v.t.* Modificările apărute au fost urmărite prin determinarea solubilității în alcalii, capacitatea de combinare cu acizii, conținutul în sulf, azot, cistină și tirozină [5.41]. Nu s-a înregistrat nici o schimbare în lîna iradiată cu doze de pînă la 10^{16} *n.v.t.*, dar la doze mai înalte apare o degradare progresivă. Caracteristicile fibrei au fost complet distruse în cazul iradierii cu doze de 10^{18} *n.v.t.*

Satlow a urmărit acțiunea radiațiilor gama și a neutronilor asupra rezistenței și alungirii fibrelor de lînă. Rezultatele au arătat că prin iradiere cu radiații gama fibra de lînă pierde în jur de 10% din rezistența mecanică și alungirea la rupere. În cazul iradierii lînii cu neutroni această pierdere a fost de 50—60% [5.42]. Se arată că și în cazul tratării lînii cu neutroni, aceștia au o putere de distrugere cu mult mai mare decît în cazul radiațiilor de altă natură.

Efectele iradierii lînii cu radiații gama emise de cobaltul 60 au fost urmărite prin determinări de forță și alungire a fibrei în stare umedă și uscată, precum și prin proba de supracontracție în soluție de 5% bisulfit de sodiu. În afară de iradierea cu radiații gama, lîna a fost iradiată și cu radiații *X* și cu raze catodice provenite de la un accelerator linear Van de Graff.

Din toate analizele făcute rezultă că în nici un caz de iradiere nu s-au format noi legături transversale în cheratină. La doze mici de iradiere degradarea lînii a fost mică sau chiar neglijabilă. Degradarea fibrei crește însă progresiv cu intensitatea iradierii [5.43]. Din aceste cercetări rezultă că iradierea cu doze mici de radiații poate fi folosită fără pericol pentru sterilizarea materialelor din lînă, la catalizarea reacțiilor de polimerizare pe suprafața lînii, la fixarea coloranților de lînă, la îndepărtarea încărcărilor electrostatice prin ionizarea aerului etc.

Profesorul Zahn și colaboratorii au arătat că la doze de iradiere de 10 *Mrad* apare scăderea forței de rupere și alungire a fibrei de lînă cu 12—13%. De asemenea prin analize chimice efectuate pe același material se arată că iradierea cu doze de 10 *Mrad* produce scăderi importante în conținutul unor acizi aminici ca cistina, tirozina și triptofanul [5.44]. Aceste observații duc la interpretarea că prin iradiere poate fi afectat și gradul de reticulare a cheratinei. Sînt afectate și unele grupe care contribuie la formarea legăturilor polare din cheratină.

Din studiile efectuate de către Allan și Alexander [5.45] rezultă că la doze slabe de iradiere, de aproximativ 5 *Mrad* apar modificări profunde în comportarea la contracție a fibrei în soluții de bromură de litiu și schimbări mai puțin importante privind contracția în soluții de bisulfit. Prin observații comparative ale modificărilor induse de iradiere față de cele rezultate prin tratamente chimice în care o parte din legăturile peptidice sau cistinice sînt rupte, se trage concluzia că efectele iradierii se manifestă nu numai asupra legăturilor covalente ci și asupra legăturilor de hidrogen.

Cercetări recente au arătat că la doze mici de radiații gama, cuprinse între 0,5 și 10 *Mrad*, apar efecte importante asupra unor proprietăți fizice ale fibrei de lînă. Aceste efecte nu se pot identifica ușor prin măsurarea rezistenței mecanice a fibrelor, ci prin urmărirea schimbărilor în comportarea lînii la contracție în soluții de bromură de litiu. Prin studii cinetice a reacției inițiale de contracție s-a arătat că iradierea determină o scădere importantă a energiei de activare și o creștere a vitezei de reacție. La doze mai mari de radiații apare o tendință de creștere a forței inițiale de contracție și o scădere pentru lungimea de contracție, la echilibru [5.44]. Rezultatele experimentale demonstrează că au loc schimbări importante a gradului de reticulare, aceste schimbări fiind dependente de doza totală de radiație primită de lînă. Astfel o doză de numai 0,5 *Mrad* produce o scădere de 90% din legăturile transversale ; la aceeași concluzie conduc și determinările de forță-alungire.

Este interesant de a constata că prin creșterea dozei de radiații peste o anumită limită apare refacerea unor legături chimice. Cercetările au arătat că după o desfacere de aproximativ 90% din legăturile transversale la o doză de 0,5 *Mrad*, densitatea reticulării crește în mod gradat pînă la un maxim de 49% din valoarea inițială (lînă neiradiată). Acest maxim se atinge la o doză de radiații de 7,5—10 *Mrad*. Prin studiul comportării lînii iradiate, în acid formic, se ajunge la rezultate similare. Rezultă că efectul iradierii lînii cu radiații gama nu constă într-o simplă scindare a legăturii cistinice, ci se manifestă și prin acțiuni de refacere a rețelei cheratinice, dar în anumite condiții de iradiere.

Se poate aprecia că sub influența dozelor mici de radiații gama se rup suficiente legături covalente încît cheratina capătă o structură care o face mai accesibilă agenților de umflare. Este de așteptat ca o astfel de structură să afecteze proprietățile de absorbție ale fibrei de lînă și în consecință să apară modificări în viteza de vopsire, de grefare sau de polimerizare interfacială.

Se poate aprecia că efectele iradierii lînii cu radiații gama sînt asemănătoare celor care apar prin iradierea în ultraviolet. În ambele cazuri de iradiere crește viteza de supracontracție în bromură de litiu [5.46]. Deși schimbările privind comportarea la supracontracție sînt importante în ambele cazuri de iradiere, totuși pierderile în cistină și în legături transversale sînt mici ; această constatare duce la concluzia că în fenomenul de supracontractare a fibrei intervin și alte tipuri de legături.

Trebuie subliniat și faptul că radiațiile gama inițiază procesul de grefare a unor monomeri pe fibra de lînă [5.47].

5.43. O'Connell, R. A., Walden, M. K. *Influence of Ionizing Radiations on Wool Fiber Properties.* Text. Res. I. 27, 7, 1957, p. 516.

5.44. Beevers, R. B., McLaren, K. G. *The effect of Low Doses of Co^{60} Gamma Radiation on Some Physical Properties and the Structure of Wool Fibers.* Text. Res. J., 44, 12, 1974, p. 986.

5.45. Allen, E., Alexander, P. *Effect of Ionizing Radiation on the Hydrogen Bonds in Wool.* Radiation Research, 15, 1961, p. 399.

5.46. Haly, A. R., Feughelman, M. *Supercontracting and Setting Behaviour of Modified Wool Fibers.* Text. Res. J., 30, 1960, p. 365.

5.47. Ingram, P., Williams, J. L., Stannett., Andrews, M. W. *Radiation Grafting of Vinyl Monomers to Wool. III. Location of the Grafted Polymer.* J. Polymer. Sci., A_1, 6, 1968, p. 1895.

5.48. Launer, H. F. *Color Reversion in Wool After Exposure to Light or Heat.* Text. Res. J., 41, 10, 1971, p. 801.

5.49. King, M. G. *The Effects of Reducing Agents on the Photobleaching and Photoyellowing of Wool.* Text. Res. J., 62, 5, 1971, p. 251.

Capitolul VI

ACȚIUNEA CĂLDURII ASUPRA LÎNII

În sectoarele industriale de prelucrare a lînii, aceasta este deseori supusă acțiunii căldurii. În acțiunea ei asupra lînii, căldura poate fi folosită în stare uscată sau umedă, ca în procesele de uscare, de fixare, călcare, aplicarea rășinilor și altele.

Ca orice corp organic, lîna se descompune la căldură prea intensă. Greșelile în tratamentele termice ale lînii pot determina apariția diferitelor degradări care se manifestă printr-un tușeu aspru și mai uscat, prin diminuarea rezistenței mecanice, prin îngălbenire, prin scăderea volumului aparent etc. Efectul distructiv al căldurii asupra lînii este condiționat de diferiți factori ca : temperatura, durata de încălzire, conținutul în apă al fibrei, prezența în sistem a acizilor, a alcaliilor sau numai a oxigenului atmosferic etc. [2.39].

Modificările care pot să apară în fibra de lînă datorită acțiunii căldurii afectează structura chimică a cheratinei și în consecință apar schimbări ale proprietăților fizice și chimice. Căldura însă provoacă schimbări importante și asupra structurii histologice a fibrei și în special asupra stratului cuticular.

6.1. MODIFICĂRI FIZICO-MECANICE

În absența umidității și la temperaturi nu prea mari, căldura degradează în mică măsură cheratina. Prima acțiune a căldurii asupra lînii constă în eliminarea apei, fenomen care are loc la temperatura de 100—105°C. O încălzire îndelungată, de peste 30—40 ore la temperatura de 100—105°C, provoacă o degradare a fibrei, care este însoțită de îngălbenirea acesteia și degajarea de hidrogen sulfurat și amoniac. Aceste cantități eliminate de amoniac și hidrogen sulfurat se măresc în funcție de ridicarea temperaturii peste 100°C și de creșterea umidității. Cercetările au scos în evidență faptul că efectul distructiv al temperaturii este mai redus la grade mai mici de umiditate. Astfel, o țesătură de lînă ținută în aer uscat la 100°C, timp de 25 h, pierde 5% din rezistență, iar în aer umed pierde 75% din rezistență. Scăderea rezistenței se explică prin ruperea legăturilor cistinice și desfacerea legăturilor de hidrogen stabilite între lanțuri polipeptidice, ambele fenomene fiind favorizate de prezența apei (vezi și 3.1).

Prin încălzirea lînii la temperaturi mai ridicate, primele modificări notabile apar în jurul temperaturii de 150°C. Acestea se manifestă printr-un proces de îngălbenire și prin scăderea conținutului în unii acizi aminici. Luînd ca parametru al degradării conținutul în cistină, profesorul Zahn a arătat că acesta nu începe să scadă net decît la o temperatură de peste 150°C [6.1], iar pierderea în greutate nu este importantă decît la 180—200°C.

O acțiune, ușor sesizabilă, a căldurii asupra lînii constă în modificarea tușeului. Lînurile degradate termic au un tușeu mai uscat și mai aspru decît cele nealterate. Totodată scade volumul aparent al lînii. În general, tușeul fibrei este dependent de umiditatea sa. Pe de altă parte, volumul aparent al unei mase fibroase, care a suferit un tratament oricare, depinde de contracția pe care o suportă fibrele în cursul acelui tratament. Contracția depinde de atmosfera în care lîna a suportat acțiunea căldurii. Astfel, prin tratarea termică a lînii în atmosferă de aer anhidru, contracția este mai mare decît în atmosferă de azot. După Elöd și Zahn, fenomenul de contracție a lînii la căldură este mult mai sensibil în prezența apei ; umiditatea favorizează contracția fibrelor. Această contracție a lînii constituie originea pierderii volumului aparent.

Degradarea termică, indiferent de atmosfera în care se produce, provoacă scăderea reprizei lînii. Această scădere este totdeauna foarte accentuată pentru lîna alterată prin căldură, în atmosferă

de vapori de apă. Pentru lînurile degradate termic, în atmosferă de azot sau în aer anhidru, scăderea reprizei este mai puțin importantă și de același ordin de mărime în ambele situații [6.2]. Dacă se compară variațiile reprizei cu modificările chimice pe care le-a suferit lîna tratată termic în diferite atmosfere, se constată că scăderea reprizei este cu atît mai accentuată cu cît ruperea punților cistinice este mai avansată. Această scădere a reprizei lînii se poate explica printr-o împiedicare sterică de pătrundere a apei, determinată de apropierea lanțurilor polipeptidice ca urmare a ruperii punților cistinice. Probabil că această apropiere este mai importantă la suprafața fibrei ca o consecință a ruperii unui număr mai mare de legături cistinice. Desigur că apropierea lanțurilor polipeptidice este favorizată de eliminarea unor molecule, ca cele de amoniac și hidrogen sulfurat.

Bel și colaboratorii [5.15] au urmărit acțiunea căldurii asupra lînii funcție de durata de încălzire. Ei au încălzit lîna la 200°C în atmosferă obișnuită, variind timpul de încălzire de la 5 minute pînă la 6 h. Printre altele s-a constatat că apare o ușoară pierdere în greutate, care crește cu timpul de încălzire. Dacă timpul de încălzire este constant și se variază temperatura, pierderea în greutate este notabilă la temperatura de 160—180°C. În general pierderea în greutate este mică, ajungînd să depășească doar 4% la o durată de încălzire de 6 h și la 200°C.

Lucrul mecanic consumat necesar întinderii fibrei cu 30% scade atît cu creșterea duratei de încălzire cît și cu creșterea temperaturii. Această scădere de lucru mecanic este apreciabilă chiar dacă timpul de încălzire este mic. Dacă însă, după tratarea termică, fibrele de lînă sînt extinse întîi în apă și apoi în acid clorhidric 0,1 *N*, diferența între forța necesară întinderii nu variază cu durata de încălzire și are aproximativ aceeași valoare cu cea necesară întinderii fibrei netratată termic. Aceste observații duc la concluzia că în timpul încălzirii electrovalențele sînt afectate în mică măsură sau, dacă sînt desfăcute, se refac în aceeași măsură.

P. Mason a supus fibrele de lînă la întindere la temperatura camerei, sub o sarcină constantă astfel aleasă încît să producă o alungire între 0 și 25% [6.3]. După o relaxare de o oră, s-a ridicat temperatura la 100°C, cu o viteză constantă de aproximativ 1°C/minut. S-a constatat că lungimea eșantioanelor a crescut în mod progresiv cu ridicarea temperaturii. Autorul a considerat această creștere în lungime drept o măsură a transformărilor care au loc în fibră, transformări care implică tranziții ale fazei normale de α-helix în forma β, fără însă a exclude și posibilitatea altor

schimbări. Prin scăderea temperaturii de la valori mai ridicate la valori mai joase, nu s-a produs o revenire la lungimea inițială, deși la experimentări comparabile, pentru o aceeași alungire, reducerea forței a fost foarte mare. Apare și în acest caz un fenomen de histerezis.

Prin încălzirea fibrei de lînă, fără a fi deformată, apare o mică tranziție $\alpha \rightleftharpoons \beta$ la temperatura de 50—60°C [6.4]. Probabil în acest interval de temperatură are loc un început de topire a α-cheratinei cristaline, dar o topire completă a părții cristaline din fibra netensionată nu apare nici peste 100°C.

Bendit a arătat că în transformarea reversibilă a formei α în forma β, produsă prin extinderea izotermă a unei fibre de lînă, nu se poate admite că există o conversie echivalentă, de la 1 la 1, a grupelor moleculare din forma α în forma β, deoarece o parte din materialul formei β nou format, probabil a existat inițial în formă dezordonată, în matrice [6.5].

În procesele de tranziție termică un rol important se atribuie conținutului în grupe tiolice ale cheratinei. Dacă grupele tiolice sînt total blocate prin alchilare, temperatura de tranziție este mai ridicată ; s-a constatat că în anumite condiții, această temperatură de tranziție apare la 72°C pentru fibrele de lînă cu grupele tiolice libere, iar după alchilare apare la 85°C. Temperatura de tranziție este independentă de conținutul în grupe disulfurice [6.6].

Tratarea lînii cu aldehidă formică sau cu un detergent anionic determină o creștere a intervalului de temperatură în care se petrec fenomenele de tranziție termică. Cercetări efectuate asupra deformării fibrelor la diferite temperaturi, în apă sau în soluții apoase cu valori diferite ale *p*H-ului, arată că fenomenele de tranziție au loc printr-un mecanism de curgere vîscoasă, cu o energie de activare în jur de 26 kcal/mol [6.7].

Prin încălzirea lînii în vacuum, apar o serie de fenomene succesive, funcție de temepratura de încălzire. Acestea încep printr-un proces de uscare obișnuită și de îndepărtare a apei mai puternic legată de cheratină, ceea ce se petrece pînă la temperatura de 150°C. La 160°C apare o tranziție termică a proteinelor amorfe, avînd loc concomitent și un fenomen de reticulare. La temperatura de 215° apare probabil topirea unei mici părți de material proteic din zonele cristaline și o creștere a gradului de reticulare în materialul amorf nou format, stabilizînd astfel structura acestuia. Dacă ar reuși substituirea legăturilor cistinice prin noi legături covalente mai rezistente, stabilitatea lînii la căldură ar fi mai mare. Topirea

celei mai mari cantități din zonele cristaline are loc la 235°C, cînd apare și scindarea legăturii disulfurice, urmînd o piroliză generală la temperaturi de peste 250°C [6.8].

Prin studiul proprietăților mecanice ale fibrelor de lînă în apă, la diferite temperaturi și prin examinarea roentgenografică a acestor fibre, s-a confirmat că cea mai mare parte a structurii de α-cheratină este stabilă pînă la 120°C, în apă. În intervalul de temperatură cuprins între 120 și 130°C se formează în mod întîmplător și structuri de β-cheratină. Se apreciază că o topire limitată a α-cheratinei poate avea loc la temperatura de 120°C, deoarece în jurul acestei temperaturi se observă o scădere a proprietăților mecanice ale fibrei, ca o consecință a scăderii stabilității structurii α-helixului. Această scădere a stabilității poate să apară prin slăbirea mediului înconjurător în care se găsește α-helixul, mai degrabă decît slăbirea α-helixului însuși. Afirmația se sprijină pe constatarea că, chiar la temperatura de 120°C aproape toate structurile α-helix sînt prezente, dar sînt mai puțin stabile decît la temperaturi mai joase [6.9].

O explicație mai nouă a schimbării proprietăților mecanice a fibrei de lînă în apă, la cca 100°C, se bazează pe studii privind mobilitatea protonilor, pusă în evidență prin metoda *R.M.N.* Rezultatele obținute sugerează că la peste 100°C apare o creștere rapidă a mobilității segmentelor de molecule, care reduc rigiditatea structurii cheratinei.

Temperatura de topire a α-cheratinei în vid este mult mai diferită de cea găsită în apă. Prin studii roentgenografice și spectre în infra-roșu a eșantioanelor de lînă răcite la temperatura camerei, s-au urmărit schimbările moleculare care au loc în vid, la temperaturi ridiacte. S-a găsit că cheratina cu structuri de α-helix începe să se topească în domeniul de temperatură de 200—225°C, cînd sarcina de întindere a fibrei este mică. Dacă această sarcină este mare, temperatura de topire este mult redusă. Evident, pentru fiecare tip de cheratină fenomenul topirii apare într-un interval de temperatură mult mai limitat. Pentru unele fibre cheratinice apar transformări $\alpha \longrightarrow \beta$ [6.11].

Alți cercetători au urmărit fenomenul topirii cheratinei, folosind fibrele închise în tuburi capilare, introduse în ulei siliconic. S-a observat că topirea are loc în intervalul de temperatură cuprins între 213 și 218°C, deci în concordanță cu determinările făcute în vid. Deși unele fibre au fost inițial tratate cu agenți oxidanți, reducători sau alcalini, fenomenele de topire au apărut la aceleași temperaturi. Aceste observații duc la interpretarea că porțiunile

fibrelor cu regiuni mai ordonate, rămîn neschimbate la un anumit tratament chimic, [6.12]. Este important ca în aceste determinări fluidul în care se face determinarea punctului de topire să nu interacționeze cu fibra. De exemplu, dacă în locul uleiului siliconic se folosește *N,N*-dimetilformamida, punctul de topire a fibrei netratate este de 146°C.

O acțiune deosebit de interesantă a căldurii asupra fibrei de lînă constă în modificarea ondulării. Ondularea lînii poate fi îmbunătățită prin încălzirea lînii la temepratură și umiditate constantă, urmată de răcire [6.17]. În timpul acestui tratament au loc schimbări ale aranjamentelor macromoleculare din interiorul fibrei, se rup și se refac punți de hidrogen, rezultînd noi configurații mai stabile. Este influențat și procesul de absorbție a apei de către fibra de lînă.

6.2. MODIFICĂRI HISTOLOGICE

Din cercetările efectuate de către Gordon rezultă că prin expunerea fibrelor de lînă la căldură este întîrziat procesul de piuare [6.13]. Se poate deduce din această constatare că acțiunea căldurii afectează în măsură apreciabilă stratul solzos al fibrei de lînă. Aceasta ar fi prima indicație privind acțiunea căldurii asupra structurii histologice a fibrei de lînă.

Cercetătorii japonezi Horio și Kondo, împreună cu colaboratorii lor au arătat încă din anul 1965 că fibrele de lînă supuse acțiunii căldurii, chiar la temperaturi relativ joase (în jur de 150°C), par decojite. Studiile întreprinse de Asquith și colaboratorii, au adus precizări importante în această direcție [6.14]. Ei au încălzit probe de lînă în tuburi închise, variind timpul între 6 și 48 h și temperatura de încălzire între 100 și 180°C. Acțiunea căldurii a fost urmărită prin observații la microscopul electronic, difracții cu raze X, testul Allwörden și absorbția coloranților. Rezultatele obținute au fost comparate cu cele obținute pentru probele martor.

Deoarece fibrele cheratinice au fost expuse la căldură într-o atmosferă limitată, era de așteptat ca schimbările fizice să aibă loc la suprafața lor. Desigur că pentru perioade mai scurte de timp și la temperaturi înalte, acțiunea căldurii s-a manifestat prin atacul structurii suprafeței, interiorul fibrei fiind protejat de propria suprafață. Pentru perioade mai lungi de încălzire, astfel de diferențe pot fi neglijate, deoarece se ajunge la un echilibru.

După tratarea termică epicuticula și solzii au fost cercetați prin metode fizice și chimice. Astfel, în timp ce probele martor formează bule Allwörden, probele tratate termic nu le formează, ceea ce denotă că epicuticula a fost atacată. De asemenea probele de vopsire arată că a fost atacat nu numai epicuticula ci și stratul solzos; intensitatea acestui atac crește cu creșterea severității tratamentului termic. Probele de lînă încălzite au fost examinate și la microscopul optic. Încălzirea pînă la 160°C nu afectează forma fizică a fibrelor, dar la temperaturi superioare fibrele se contractă longitudinal. Este de remarcat faptul că după o încălzire de 48 h la temperaturi mai mici de 140°C, fibrele sînt încă rezistente și elastice. Fibrele încălzite la temperaturi mai ridicate, peste 160°C, devin fragile și pot fi ușor strivite cu degetele, rezultînd pulbere.

Probele de lînă încălzite la 180°C timp de numai 6 h își păstrează aspectul fibros, dar după o durată mai lungă de încălzire la această temepratură, cheratina se topește, transformîndu-se într-o masă neagră.

Examinarea suprafeței fibrelor încălzite s-a făcut și cu ajutorul microscopului electronic. Imaginile obținute pentru fibrele încălzite sînt deosebit de sugestive și reflectă în mod convingător natura atacului termic la suprafața fibrei. Aceste imagini se reprezintă prin figurile 29, 30 și 31.

În figura 29 este redată imaginea obținută pentru fibra netratată termic. Se observă structura clară a suprafeței fibrei, cu

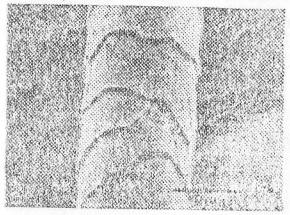


Fig. 29. Fibra netratată termic.

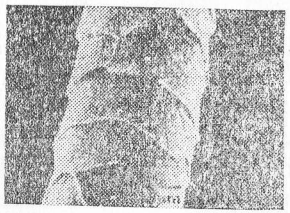


Fig. 30. Fibra încălzită la 160°, timp de 48 h.

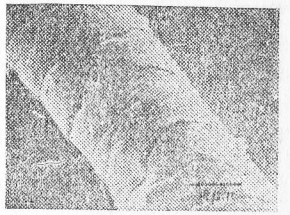


Fig. 31. Fibra încălzită la 180°, timp de 6 h.

solzi suprapuși. Figura 30 reprezintă imaginea fibrei încălzite la 160°C, timp de 48 h, la presiunea atmosferică. Se constată că nu apar modificări însemnate ale suprafeței fibrei, în comparație cu proba martor (fig. 29). Schimbări importante apar însă în cazul încălzirii la 180°C, timp de 6 h, așa precum se constată din figura 31.

Se observă că solzii sînt mult distruși, deși oricare contur este păstrat. Totodată pe suprafața fibrei apar o serie de încrețituri care se întretaie și care nu apar în cazul încălzirii fibrei pînă la 160° [6.14].

Studiile roentgenografice arată că la temperaturi înalte regiunile ordonate ale cheratinei din lînă sînt distruse, apărînd schimbări în structura terțiară a cheratinei.

Din studiul acțiunii căldurii asupra fibrei de lînă se deduce că aceasta este alcătuită dintr-un material proteic stabil pînă la temperatura de 160°C. La temperaturi superioare apar schimbări fizice importante.

6.3. MODIFICĂRI CHIMICE

Deoarece acizii aminici constituienți ai cheratinei, sînt substanțe relativ stabile la căldură, este normal ca și cheratina să fie un produs stabil la acțiunile termice. Totuși la temperaturi mai ridicate de peste 100°C încep să apară în cheratină și modificări chimice. Aceste modificări sînt însă multiple, deosebit de complexe și foarte dificil de urmărit.

Se apreciază de către unii cercetători că prin încălzirea lînii la temepraturi înalte apar trei tipuri de reacții principale [6.15] : reacții de hidroliză, reacții de oxidare și reacții de cracare termică. Desigur că reacțiile de hidroliză presupun prezența apei și se petrec în jurul temperaturii de 100°C. Reacțiile de oxidare se pot petrece în prezența oxigenului din atmosferă, iar reacțiile de cracare termică se pot petrece în atmosfere inerte sau în vid.

Prin încălzirea lînii la peste 150°C prima reacție chimică care are loc constă în transformarea cistinei în lantionină. S-a arătat în paragraful precedent că prin încălzirea lînii timp mai îndelungat la temperaturi inferioare lui 150° apar reacții de eliminare de hidrogen sulfurat și amoniac. Multe cercetări care urmăresc efectul acțiunii termice asupra lînii ajung la concluzia că în timpul acestei acțiuni apar noi legături în macromolecula cheratinică. Mecanismul de formare a acestor legături depinde de condițiile concrete sub influența cărora acționează căldura. Nu este exclus ca în același timp să aibă loc mai multe transformări chimice.

S-au emis ipoteze asupra formării noilor legături între lanțurile polipeptidice și anume : *1.* formarea de legături de hidrogen ; *2.* transformarea unor legături cistinice din poziția intralanț în legături interlanț ; *3.* consolidarea punților cistinice și *4.* formarea de legături amidice interlanțuri [6.16]. Lîna tratată termic are solubilitatea mai scăzută în reactivii cheratinolitici, fenomen ce se poate explica admițînd formarea unora din tipurile de legături indicate mai sus.

Gianola și colaboratorii au cercetat detaliat acțiunea căldurii asupra solubilității lînii în reactivul uree-bisulfit. Multiple încercări de laborator au arătat că simpla uscare a lînii în condiții moderate de temperatură și durată, pot avea asupra solubilității în uree-bisulfit o repercusiune mult mai importantă decît rezultatul unui tratament chimic sever. Astfel, o expunere a mostrelor de lînă la temperatura de 105°C, chiar pentru o durată foarte scurtă, determină o insolubilizare importantă în reactivul uree-bisulfit. Această insolubilizare crește cu durata uscării ; lîna netratată termic are solubilitatea în uree-bisulfit de 46—50%, iar după 12—14 h de încălzire la 105°, scade la 15—16% [4.5]. Prezența apei în fibră în momentul cînd începe uscarea la 105° nu influențează asupra solubilității în uree-bisulfit.

Acțiunea temperaturii devine sesizabilă asupra solubilității lînii în uree-bisulfit, începînd de la 60°, cînd solubilitatea începe să scadă.

Așa precum s-a indicat în capitolul IV (vezi 4.3.3) reactivul uree-bisulfit este sensibil la modificările de structură a cheratinei, care duc la o creștere a rezistenței, la reducerea legăturilor transversale sau la apariția de noi legături, care contribuie la reticularea cheratinei. Rezultă că și în cazul tratării termice s-au produs astfel de schimbări încît gradul de reticulare a cheratinei a crescut. După Speakman, noi legături covalente sub influența căldurii, se pot forma după următorul mecanism :

$$R{-}CH_2{-}S{-}S{-}CH_2{-}R + H_2O \longrightarrow R{-}CH_2{-}SH + R{-}CH_2{-}S{-}OH$$

$$R{-}CH_2{-}S{-}OH + R'{-}CH_2{-}NH_2 \longrightarrow R{-}CH_2{-}S{-}NH{-}CH_2{-}R' + H_2O$$

Formarea unor astfel de legături intermoleculare, explică insolubilizarea lînii în uree-bisulfit.

În cazul fibrelor de lînă cu structură bilaterală se poate pune întrebarea : cui i se datorește insolubilizarea în reactivii chimici, respectiv care din cele două părți corticale sînt în mai mare măsură afectate de tratamentul termic, ortocortexul sau paracortexul ?

Aplicînd un tratament termic de 4 h la 105°, la fiecare din cele două fracțiuni corticale, M. Leveau a arătat că orto-cortexul este

mult mai sensibil la căldură decît para-cortexul. Această concluzie se bazează pe rezultatele obținute cu ajutorul reactivului ureebisulfit.

Acțiunea căldurii asupra fracțiunilor corticale ale fibrei de lînă a fost urmărită de către Overbèke și colaboratorii [6.16] folosind testurile de solubilizare în cupru-etilendiamină, în soluție de sulfură de sodiu, apoi reacția Allwörden și umflarea în soluție amoniacală de hidroxid de potasiu. Rezultatele obținute au dus la următoarele concluzii :

a. — Acțiunea căldurii asupra lînii se manifestă printr-o consolidare a ortocortexului, care devine din ce în ce mai insolubil în reactivi. Acest proces de consolidare are loc prin diferite reacții care duc la formarea de noi legături transversale, reacții care se petrec în mod preferențial în orto-cortex ; orto-cortexul este o regiune a fibrei de lînă cu grad mai mic de organizare.

b. — Prin acțiunea căldurii asupra lînii apar schimbări chimice în para-cortex, care se manifestă printr-o sensibilizare la hidroliza acidă sau alcalină, ca urmare a ruperii legăturilor cistinice și a celor peptidice. Rezultă că asimetria corticală a fibrelor de lînă degradată termic este mult diminuată.

Labilitatea orto-cortexului la acțiunea căldurii a fost confirmată și de Kssenbeck și Stay prin studii foarte recente [6.18]. Ei au arătat că atunci cînd fibrele de lînă cu structură bilaterală sînt încălzite, orto-cortexul, care deși este mai sărac în sulf, este mai puțin stabil decît para-cortexul ; para-cortexul este mai bogat în sulf.

Reacțiile chimice care se petrec sub influența căldurii, se desfășoară cu viteză destul de ridicată, în cazul temperaturilor mai mari. Astfel, Rusznak și colaboratorii au găsit că prin tratarea lînii la temperaturi cuprinse între 150 și 190°C în prezența aerului, este suficient un timp de tratare doar de 30 secunde, pentru ca să apară în lînă schimbări chimice ireversibile [6.19].

Analize de acizi aminici ale lînii tratată termic au fost făcute de mai mulți autori. Weclawowicz și colaboratorii au găsit că prin încălzirea lînii uscate, la 200°, conținutul în cistină, tirozină, serină, valină, treonină și acizi aminici bazici scade cu timpul, iar conținutul în lantionină crește. Horio și colaboratorii [6.20] au studiat piroliza lînii în tuburi închise și au găsit scăderi în conținutul de cistină, acid aspartic, serină, treonină și acizi aminici bazici.

Asquith și Otterburn au cercetat influența căldurii asupra lînii, încălzind fibrele în tuburi închise, timp de 48 h, la temperaturi cuprinse între 100 și 180°. La temperaturi mai mici de 140°, schimbările ce se petrec sînt neînsemnate. La temperaturi mai ridicate apar scăderi în conținutul de acizi aminici bazici: lizină, histidină și arginină. Scăderea este mai accentuată cu creșterea temperaturii. Scăderea rapidă a conținutului în arginină cu cretșerea temperaturii, poate fi pusă parțial pe seama formării ornitinei. În același timp ei au pus în evidență formarea sub influența temperaturii a doi acizi aminici : lizino-alanina și β -amino-alanina (acidul 2,3-diamino-propanoic). Se cunoaște că acești acizi aminici se formează prin tratarea alcalină a lînii, dar nu și prin tratarea termică [6.21].

Formarea acestor acizi aminici sub influența căldurii se poate explica acceptînd că are loc o reacție de eliminare din alanină, rezultînd dehidro-alanină. Lizino-alanina se poate forma prin adiția grupei aminice din poziția ε la dubla legătură a dehidroalaninei. Formarea β -amino-alaninei se explică printr-o reacție de adiție a amoniacului la dubla legătură a dehidroalaniei. La rîndul său amoniacul poate rezulta din grupele aminice libere, din catenele laterale ale lanțului polipeptidic. În mod identic s-a propus de către Asquith că se formează acești acizi aminici noi și în mediul alcalin, încît mecanismul chimic este indicat la capitolul care tratează acțiunea agenților bazici asupra lînii.

S-a mai constatat că prin tratarea termică se formează în cheratină și lantionină, ornitină, precum și glutaminil-lizină și aspartil-lizină. Milligan și colaboratorii au izolat acești acizi aminici, cu ajutorul enzimelor, din lîna tratată termic la 160—170°, timp de 2 h, la presiune redusă [6.22].

Studiind acțiunea căldurii asupra lînii, Kulkarni a analizat compoziția în acizi aminici a lînii încălzită în tub închis la 170°, timp de 6 h. El a găsit scăderea conținutului în cistină, tirozină, lizină, histidină și serină ; a pus în evidență de asemenea formarea lantioninei [6.23].

Formarea legăturilor amidice transversale în proteinele tratate termic la temperatura de circa 165°, a fost presupusă pentru prima dată de către Mecham și Olcott, în anul 1947. Verificarea practică a formării acestor legături sub influența căldurii, a fost făcută de către Fox și colaboratorii în anul 1962, plecînd de la acizi aminici anhidri. Posibilitatea formării legăturilor aminice transversale a fost admisă și de către Menefee și Yel în 1965 [6.8].

Este locul să se sublinieze că în anul 1974, Lee și colaboratorii au ajuns la concluzia că noi reticulări apar și prin tratarea lînii cu plasmă. Fenomenul de reticulare a cheratinei încălzită la 170—235° a fost dedus și din rezultatele cercetărilor roentgenografice. Aceste rezultate permit interpretarea că reticularea are loc prin formarea

legăturilor transversale între resturile de acizi aminici bazici și resturile de acizi aminici dicarboxilici. Posibilitatea formării de noi legături transversale ne-amidice, ca cele realizate de lizino-alanină și lantionină, nu este exclusă [6.24].

Prin degradarea termică lîna își schimbă comportarea și la vopsire. Din curbele de epuizare se constată că în prima fază de vopsire, sorbția colorantului este evident mai rapidă pentru lîna tratată termic în prezența vaporilor de apă. În cazul lînii tratată termic în atmosferă de aer uscat sau de azot, sorbția colorantului este mai înceată, iar în cazul lînii netratate termic este și mai înceată. Faptul că trecerea colorantului din soluție pe fibră este accelerată la fibrele degradate termic se explică prin distrugerea epicuticulei, care constituie o barieră pentru coloranți. Totodată pentru fibrele degradate poate să apară o vopsire neuniformă.

Din analizele de cistină și din urmărirea vitezei de vopsire se constată că viteza de absorbție a colorantului de către fibră este proporțională cu ruperea punții cistinice. Din studiul desorbției colorantului de pe fibră se constată că lîna degradată termic în vapori de apă a fixat foarte puțin colorant. Degradarea termică în atmosferă de vapori produce numeroase ruperi de punți cistinice și în consecință, apare o capacitate de umflare mai mare a fibrei, care favorizează cea mai bună absorbție, dar și cea mai bună desorbție [6.2].

6.4. PROCESUL DE ÎNGĂLBENIRE TERMICĂ

O schimbare importantă suferită de lina tratată termic este îngălbenirea. Acest fenomen poate constitui un indiciu al degradării termice, proces ce poate să apară în timpul uscării. După Mazingue și Overbèke îngălbenirea este mai intensă pentru lîna tratată termic în atmosferă de azot sau de aer anhidru, decît în atmosferă umedă [6.2]. Coloratia lînii tratată termic se intensifică cu ridicarea temperaturii. Astfel la 150° apare coloratie gălbuie, la 160° lîna devine galbenă, la 170° — oranj, la 180° — roșu-brună, la 188° — brună, iar la 210° devine neagră [6.1].

În această privință concluziile ce se degajă din cercetările lui Norton și Nicholls [6.26] concordă cu cele care rezultă din lucrarea lui Zahn [6.1]. Toți acești cercetători au găsit că prin încălzirea lînii la temperaturi de peste 150°, viteza de schimbare a culorii crește proporțional cu ridicarea temperaturii. Căldura uscată are un efect neînsemnat asupra lînii, cînd aceasta este încălzită pînă la 150°.

Îngălbenirea lînii prin căldură este favorizată și de creșterea *p*H-ului. Dacă probe de lînă s-au tratat în prealabil cu soluții apoase de *p*H-uri diferite și apoi s-au încălzit în atmosferă de azot, timp de 24 h la 160°, se observă clar că mostrele tratate la *p*H alcalin se îngălbenesc mai puternic decît cele tratate la *p*H acid.

De importanță tehnică mai mare este îngălbenirea care are loc prin încălzirea lînii în soluții apoase. Efectul tratării lînii cu apă distilată la *p*H 6,5 și un raport de flotă de 1/30, a fost cercetat de Millson [6.27]. El a constatat că prin menținerea lînii în aceste condiții și la 10°, timp de 30 minute, are loc o ușoară îngălbenire. Prin ridicarea temperaturii la 66°, nu se observă o intensificare importantă a îngălbenirii. La punctul de fierbere apare o coloratie galbenă a lînii și se poate detecta eliminarea de hidrogen sulfurat. Prin încălzirea lînii la 127° timp de 30 minute sau mai mult, îngălbenirea devine evidentă, se degajă cantități mari de hidrogen sulfurat, iar proprietățile mecanice ale fibrei sînt puternic afectate.

În procesul de îngălbenire a lînii se formează grupe cromofore carbonilice $>C=O$, care explică apariția culorii. Gruparea carbonilică nu este singura grupare cromoforă ce se formează în timpul încălzirii lînii. S-a observat că diferite materii proteice, în stare nativă sau regenerate se comportă la îngălbenirea termică funcție de conținutul în grupe aminice libere. Cele mai bogate proteine în astfel de grupe au o mare capacitate de a se îngălbeni. Prin tratarea termică a lînii se blochează în mare parte funcțiile aminice libere sau cele angajate în legături electrovalente. Pe de altă parte s-a constatat că prin degradarea termică a lînii se elimină apă. Aceste observații duc la concluzia că în timpul tratării termice are loc următoarea reacție :

$$R_1\text{—}COOH + H_2N\text{—}R_2 \longrightarrow R_1\text{—}CO\text{-}NH\text{—}R_2 + H_2O$$

O astfel de reacție se poate produce între acizi diaminici ca : lizina, arginina, histidina și acizii aminici dicarboxilici, respectiv acizii aspartic și glutamic [6.25]. Se poate accepta ca reacția să aibă loc la nivelul electrovalențelor, însă ea nu este unica reacție care explică procesul de îngălbenire termică.

Bell și colaboratorii [5.15] au arătat că prin încălzirea lînii în aer la 150—200°, coloratia se schimbă de la galben spre brun și în mod proporțional apare o pierdere în substanțe volatile, însoțită de o mică scădere în conținutul tirozinei. Proporțional cu intensificarea culorii are loc și o scădere importantă a conținutului în cistină. Prin încălzirea lînii în atmosferă de azot, intensificarea coloratiei și pierderea în cistină nu sînt mult afectate.

Prezența oxidanților favorizează apariția coloratiei galbene. După părerea lui Earland și colaboratorii [6.28] această coloratie se poate explica prin formarea compușilor de tip melaninic, din resturile de tirozină.

Procesul chimic care ar putea explica îngălbenirea termică a lînii nu este însă lămurit. Foarte multe cercetări susțin că în procesul de îngălbenire termică are loc o scindare a grupării cistinice dar care este structura chimică ce poate explica apariția culorii, nu este precizat. O oarecare indicație este dată de Schöberl și Graefje [6.29], după care în procesul de îngălbenire a lînii apar derivați de cistină, ca acidul sulfenic R—S—OH, ale cărui săruri sînt galbene. S-a constatat că prin încălzirea lînii în atmosferă de aer sau de azot apar noi radicali liberi, dar procesul de îngălbenire termică nu implică un mecanism prin radicali liberi [6.32].

Deoarece îngălbenirea lînii prin căldură constituie o insuficiență a acestui material textil, s-a pus problema protecției contra îngălbenirii. Marten și Speakman au arătat că lîna poate fi protejată împotriva degradării termice, prin tratare cu compuși organici nesaturați. Încălzind o probă de lînă pretratată cu anhidridă maleică, ei au constatat că aceasta are solubilitatea mai mică în soluții de hidroxid de sodiu și uree-bisulfit, decît o probă încălzită și netratată [6.30]. După Mazingue și Overbèke lîna tratată cu soluții diluate de acid sulfuric, se îngălbenește mai puțin decît lîna netratată [6.31]. Acțiunea de protecție a acidului sulfuric se explică prin reacția acestuia de blocare a grupelor aminice libere, după schema:

$$R—NH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow R—NH—SO_3H + H_2O$$

Din această reacție se deduce că numărul grupelor aminice libere din cheratină, scade prin reacția de sulfamidare și că formarea grupelor cromofore $>C=O$ este împiedicată. S-a arătat însă mai sus că tocmai formarea acestor grupări carbonilice, poate explica apariția culorii. Lennox a arătat că acțiunea acidului sulfuric este eficace și contra îngălbenirii lînii prin iradiere în ultraviolet.

6.5. TERMODISTRUCȚIA LÎNII

Prin încălzirea lînii timp mai îndelungat și la temperaturi din ce în ce mai ridicate are loc procesul de termodistrucție. Acest proces poate fi condus și urmărit cu ajutorul metodei termogravimetrice.

Din studiul curbelor termogravimetrice se pot trage concluzii asupra proceselor care apar în timpul distrucției și se pot calcula pierderile în greutate ale materialului fibros pentru diferite temperaturi. Unele aparate permit prinderea produselor de descompunere, care identificate, pot ajuta la înțelegerea și elucidarea mecanismelor chimice ce apar în timpul termodistrucției.

6.5.1. ASPECTE GENERALE PRIVIND COMPORTAREA LÎNII LA DISTRUCȚIA TERMICĂ

Printre primele cercetări care urmăresc comportarea fibrelor proteice la distrucția termică fac parte cercetările lui Schwenker și Dusenbury [6.33]. Ei au arătat că prin încălzirea fibrelor proteice, procesul de eliminare a apei se petrece pînă la temperatura de 150°, iar pierderea în greutate a fibrelor cheratinice pînă la temperatura de 270°, este de 12%. Reacțiile chimice care apar în timpul descompunerii termice a fibrelor cheratinice sînt reacții endoterme.

Se presupune că la descompunerea termică a lînii se elimină mai întîi molecule mici ca cele de apă, hidrogen sulfurat, bioxid de carbon, amoniac, tiometanol și altele. Aceste molecule pot rezulta din descompunerea lanțurilor laterale ale acizilor aminici, prin ruperea legăturilor transversale disulfurice, a punților de hidrogen, a legăturilor de tip sare și prin denaturarea cheratinei. În momentul cînd se rup legături peptidice, apar fenomene care conduc la topirea cheratinei [6.34]. Aceste schimbări apar în intervalul de temperatură cuprins între 220 și 250°. Se consideră că schimbările care apar în această regiune de temperatură depind și de stabilitatea termică diferită a orto- și para-cortexului.

După Felix și colaboratorii, la descompunerea termică a lînii apar trei procese cuprinse între intervalele de temperatură de: 130—145°, 220—230° și 230—250°. Primul proces care apare la 130—145° lipsește din curbele DTA înregistrate în cazul fibrelor uscate, ceea ce demonstrează că acest proces corespunde vaporizării apei. Această concluzie a fost verificată experimental, prin determinarea curbei DTA pentru lîna cu repriza normală. În acest caz apare un pic corespunzător intervalului de temperatură 130—145° [6.34].

În intervalul de temperatură 220—230° apare un miros neplăcut, caracteristic lînii care arde, rezultînd produși gazoși. La temperatura de peste 230° apar și fenomene de lichefiere a cheratinei. Schwenker și colaboratorii [6.40] au arătat că, după pierderea apei, descompunerea lînii începe la 230°, atît în atmosferă de azot

cît și în aer. Descompunerea în aer este însă mai rapidă decît în atmosferă de azot, pînă la temperatura de aproximativ 305°. Al doilea proces de descompunere, a fost găsit că are loc între 305 și 400°.

M. Leveau a cercetat comportarea la căldură a fracțiunilor corticale ale lînii. Mai întîi a pus în evidență că descompunerea propriu-zisă a lînii începe la peste 200° și merge pînă la distrucție completă, rămînînd un reziduu de 4%. Curbele termogravimetrice arată că cele două fracțiuni corticale se comportă diferit la încălzire progresivă în prezența aerului. Curba obținută în cazul orto-cortexului prezintă două trepte care corespund la o pierdere în greutate, la temperaturile de 230—245° și la 260—300°. Aceste două trepte însă dispar cînd încălzirea se face în azot curat [6.35]. Probabil, comportarea la căldură a orto-cortexului este legată de structura lui chimică, care îi conferă o sensibilitate particulară la oxidare cu oxigen atmosferic, la temperaturi de peste 200°. După calcinare, orto-cortexul nu lasă reziduu, în timp ce la calcinarea para-cortexului rezultă un reziduu de 2,7%. Se trage concluzia că impuritățile minerale sînt asimetric repartizate în cele două fracțiuni corticale. Probabil că prin tratamentele efectuate în vederea separării fracțiunilor corticale, se elimină o parte din materialele minerale din lînă. M. Leveau trage concluzia că dintre fracțiunile morfologice ale fibrei de lînă, cuticula este foarte rezistentă la degradarea termică.

Haly și Snaith au urmărit comportarea lînii la căldură, atît în vacuum cît și în prezența diferitelor cantități de apă. Din cercetările întreprinse rezultă că în toate cazurile de tratare termică apare o fază de tranziție, care corespunde transformării α-cheratinei în β-cheratină. Această concluzie este în concordanță cu rezultatele obținute de alți cercetători ca : Elöd și Zahn, Schwenker și Dusenbury [6.33], Menefee și Yee [6.8], Bendit și alții. Tranziția care apare depinde de cantitatea de apă ce însoțește proba supusă încălzirii, de gradul de reducere a legăturii disulfurice și de tipul de fibră cheratinică. Din cercetările cu raze X rezultă că la temperatura de 130° apar forme de β-cheratină. Formele de β-cheratină sînt mai stabile la căldură decît formele α și se topesc la temperaturi mai ridicate [6.36]. Măsurători directe a căldurii de topire a lînii au fost făcute de Ebert, obținînd valori diferite pentru specii diferite de lînă. Acest cercetător a pus în evidență dependența dintre căldura de transformare a fazelor și specia de lînă analizată. De asemenea el a arătat că tratamentele chimice anterioare suportate de fibră, determină schimbări în căldura de transformare a fazelor [6.37].

În afară de cantitatea de apă ce însoțește fibra în timpul determinărilor, căldura transformării de fază variază și cu viteza de încălzire. La o viteză de încălzire de 0,5°/minut căldura de transformare este de aproximativ 4,2 cal/g. Dacă viteza de încălzire crește la 2°/min, determină o creștere a căldurii de transformare de la 4,2 cal/g, la 7,3 cal/g. Dacă viteza de încălzire este suficient de mică, schimbarea de fază la nivelul molecular constă în transformarea structurii α-helix și structura β. Studiile roentgenografice arată că pentru o viteză mică de încălzire este favorizat schimbul starea cristalină → starea cristalină, respectiv transformarea α-cheratinei → starea necristalină →β-cheratină. Dacă viteza de încălzire este suficient de ridicată și răcirea rapidă, se formează puțină β-cheratină sau deloc. Se consideră că în acest caz schimbul principal constă în trecerea α-cheratinei spre starea necristalină, deci este favorizat schimbul : cristalin → necristalin. Din studiul căldurii transformării de fază se trage concluzia că fracția de material cristalin din lînă este de aproximativ 25—30% [6.38].

Comportarea lînii la distrucția termică este influențată de pretratamentele la care aceasta a fost supusă în prealabil [6.39]. Astfel, unii compuși cu zirconiu, titan, tungsten, crom și alții, au proprietatea de a influența viteza de descompunere a lînii, supusă acțiunii termice. Din analizele termogravimetrice a lînii tratate cu substanțe care influențează termodistrucția, s-a pus în evidență faptul că aceste substanțe pot fi împărțite în două grupe. Substanțe ca acidul fosforic, fosfatacid de amoniu, borax/acid boric și altele au proprietatea de a întîrzia pierderea de masă în timpul încălzirii lînii. Alte substanțe, cum sînt complecșii cu titan, zirconiu, tungsten, staniu și alții, măresc viteza de descompunere a lînii în stadiul final al procesului. Aceste substanțe, din a doua categorie, par că acționează catalitic în descompunerea lînii, prin scăderea temperaturii și creșterea vitezei de descompunere. Acțiunea catalitică se datorește probabil oxizilor acestor substanțe, oxizi care se formează ușor în timpul încălzirii. Compușii complecși ai acizilor carboxilici cu titan și zirconiu sînt deosebit de eficienți privind îmbunătățirea rezistenței lînii la căldură [6.10].

Tratamentele alcaline efectuate asupra lînii, determină de asemenea schimbarea comportării acesteia în procesul de termodistrucție. La baza acestei concluzii stau curbele termogravimetrice obținute în cazul pirolizei lînii crude și a lînii tratată cu soluții de hidroxid de sodiu, în diferite condiții [6.41]. Analiza acestor curbe termogravimetrice arată că la descompunerea termică a lînii crude apar trei procese, în timp ce pentru lîna tratată cu soluții de hidroxid de sodiu apar patru sau cinci procese. Apariția unui număr

mai mare de procese pentru probele de lînă tratate în mediu alcalin, se explică prin modificările care apar în timpul acestor tratamente alcaline, care ridică gradul de reticulare a cheratinei și îi schimbă comportarea în termodistrucție. Fiecare proces de distrucție termică se petrece între limite proprii de temperatură. Aceasta denotă că modificările interne ale macromoleculei de cheratină, care apar în timpul tratamentului alcalin, sînt diferite și determinate de concentrația în agent alcalin sau de temperatura de tratare. Și în acest caz de distrucție termică a lînii se observă că pierderi notabile în greutate apar la temperaturi de peste 200°.

Și cu ajutorul determinărilor termogravimetrice se pune în evidență faptul că modificările structurale ale cheratinei din lîna tratată în mediu alcalin, scad conținutul în apă reținut de fibră. Probabil prin creșterea gradului de reticulare a cheratinei în timpul tratamentului termic, pătrunderea apei în fibră este mai împiedicată.

Pierderile în greutate ale probelor tratate în mediu alcalin scad odată cu creșterea concentrației în hidroxid de sodiu a soluțiilor de tratare. Aceasta duce la interpretarea că prin creșterea gradului de reticulare a cheratinei, comportarea la distrucția termică este ameliorată.

În literatură se cunosc curbe termogravimetrice obținute și în cazul tratării lînii cu hidroxid pe potasiu. Din studiul acestor curbe termogravimetrice rezultă că în timpul descompunerii termice a lînii astfel tratată, apar cinci procese în timp ce pentru lîna crudă apar numai trei procese [6.42]. Și în acest caz, schimbarea structurii cheratinei prin tratarea cu hidroxid de potasiu și creșterea gradului de reticulare, schimbă comportarea lînii în procesul de termodistrucție. Procentul de apă reținut de fibra tratată alcalin este mai mic și în acest caz, decît în cazul fibrei netratate. Astfel, pînă la temperatura de 100° lîna crudă pierde cca 8% din greutate, iar lîna tratată cu hidroxid de potasiu pierde cca 5,5%. De asemenea pînă la temperatura de 200° lîna crudă pierde 11%, iar lîna tratată în mediu alcalin pierde numai 8,5%. Se interpretează și în acest caz că prin reticularea cheratinei și apropierea lanțurilor polipeptidice pătrunderea moleculelor de apă în fibră este împiedicată.

6.5.2. COMPORTAREA FIBREI DE LÎNĂ LA DISTRUCȚIA TERMICĂ ÎN COMPARAȚIE CU ALTE FIBRE TEXTILE

Pentru a studia comportarea fibrei de lînă la distrucția termică în raport cu alte fibre textile, s-a folosit metoda termogravimetrică. Înregistrarea curbelor termogravimetrice s-a făcut cu ajutorul unui

derivatograf de tip Paulik — Erdey *M.O.M.* — Budapesta. S-au determinat curbele derivatografice pentru opt tipuri de fibre proteice și anume : fibră de lînă merinos, fibră de lînă țurcană, păr de capră, păr de iepure, păr de pisică, păr de bovine, păr de om și fibră de mătase naturală. Din curbele obținute, prin calcu , s-au obținut datele cuprinse în tabelul 1 și 2.

În tabelul 1 sînt indicate limitele de temperatură pentru fiecare proces cît și pierderile în greutate pe procese. Calculul s-a făcut folosind curbele *DTG*. În ultima coloană s-a indicat energia de activare, calculată pentru procesul II, după metoda Freeman — Caroll. În tabelul 2 sînt indicate pierderile în greutate exprimate în procente pentru diferite temperaturi, calculate cu ajutorul curbelor *TG* [6.43].

Din datele cuprinse în tabelul 1 se observă că la cinci din cele opt tipuri de fibre analizate, apar trei procese de descompunere. La fibra de lînă țurcană, la părul de iepure și la fibra de mătase naturală apar patru procese.

Pierderile în greutate prezintă interes deosebit numai pentru primul proces. În timpul acestui proces are loc eliminarea apei reținută de fibre. Deoarece limita maximă de temperatură pentru primul proces nu depășește 185°, rezultă că procesul de degradare termică propriu-zis începe la temperaturi superioare de peste 180—200°. Într-adevăr, Ingham a arătat că după pierderea apei care constituie repriza fibrei, descompunerea lînii începe la aproximativ 210°, atît în atmosferă de azot cît și în aer [6.44].

Pierderile în greutate indicate pentru primul proces arată că cea mai mare cantitate de apă este reținută de fibra de lînă țurcană, urmată de fibra merinos [6.43]. Fibra de mătase naturală reține cel mai mic procent de apă. Acest fapt duce la interpretarea că în fibroină există un grad mai înalt de ordonare a macromoleculelor și o împachetare mai strînsă, decît în cheratină. Apa reținută de fibroină, în cea mai mare parte se găsește la suprafața fibrei, deoarece pierderea în greutate apare la temperaturi relativ joase, în comparație cu celelalte fibre.

Ținînd cont că degradarea termică începe în cel de al doilea proces, se observă că mai repede, la 160° începe să se descompună părul de iepure, în timp ce fibra de lînă merinos și părul de pisică încep să se descompună la peste 200°.

Tabelul 2 reprezintă o imagine generală a cineticii descompunerii termice a fibrelor analizate. Pierderile în greutate care au loc pînă la 100° sînt formate numai din apă, iar cele care au loc pînă la 200° sînt în cea mai mare parte formate de asemenea din apă.

Tabelul 6.2

Pierderile în greutate pentru intervalul de temperatură 100—600 °C (pentru diferite fibre proteice)

Nr. crt.	Produsul	Temperatura, °C					
		100	200	300	400	500	600
1	Lînă merinos	5,5	8,5	21,5	41,5	54,5	78,4
2	Lînă țurcană	6,6	9,4	22,4	44,9	58,9	84,9
3	Păr de capră	4,6	7,3	22,4	46,9	58,4	76,6
4	Păr de iepure	5,0	7,0	22,6	42,9	61,2	79,2
5	Păr de pisică	4,4	7,4	21,2	43,4	57,7	84,7
6	Păr de bovine	3,4	7,4	22,5	47,0	58,5	78,5
7	Păr de om	3,6	7,0	26,0	45,2	59,7	85,3
8	Fibroină	2,5	4,0	21,5	44,5	67,8	86,3

Comparînd pierderile înregistrate pentru primul proces (tabelul 1) cu pierderile înregistrate pînă la 100° și respectiv pînă la 200°, rezultă că părul de bovine pierde întreaga cantitate de apă înainte de a se ajunge la temperatura de 200°, fiind urmat de fibra de lînă merinos. Se poate aprecia că pentru aceste fibre, moleculele de apă au pătruns în interior, spre zona medulară a fibrei. Ele nu pot părăsi această zonă decît la temperaturi mai mari, printr-un fenomen de difuzie înspre exterior, care necesită energie. În cazul fibrei de mătase naturală, doar 0,5% din apă este eliminată la temperatura de peste 100°, respectiv pînă la 124°, ceea ce confirmă interpretarea de mai sus.

Comparînd datele care indică pierderile în greutate pentru primul proces (tabelul 1), cu cele înregistrate la 200° (tabelul 2), rezultă că la temperatura de 200° pentru toate fibrele analizate, descompunerea termică este foarte mică. Cea mai rezistentă fibră pînă la 200° este fibra de păr de bovine, care nu pierde decît apă pînă la această temperatură. Aceasta este urmată de fibra de lînă merinos și părul de capră, care pierde numai 0,3% din materialul fibros. Procesul propriu-zis de descompunere termică începe în cazul tuturor fibrelor analizate la peste 200° și este notabil la 300°.

Energia de activare prezintă valori mai ridicate pentru părul de pisică, părul de bovine, părul de capră și apoi pentru mătasea naturală, ceea ce denotă că aceste fibre prezintă mai mare rezistență la distrucția termică.

Comportarea fibrei de lînă la distrucția termică a fost urmărită și în comparație cu cîteva fibre sintetice. În acest scop s-au înregistrat curbele termogravimetrice pentru fibre carbocatenare (fibre poliacrilonitrilice și fibre polipropilenice), pentru fibre heterocatenare (fibre poliesterice și nylon 6,6) și pentru fibra de lînă merinos [6.45].

Din observarea curbelor înregistrate și prin calcul s-au obținut date înregistrate în tabelele 3 și 4.

În tabelul 3 sînt prezentate limitele de temperatură pentru fiecare proces care apare la descompunerea termică a fibrelor analizate, pierderea în greutate calculată cu ajutorul curbelor *DTG* și energia de activare. În tabelul 4 sînt prezentate pierderile în greutate pentru diferite temperaturi, calculate în procente, folosind curbele *TG*.

Ținînd cont de faptul că primul proces indică pierderea în apă, din tabelul 3 se observă că fibra de lînă reține cel mai mare procent de apă, în timp ce pentru celelalte fibre procentul de apă este foarte mic sau chiar lipsește. Aceste observații conduc la concluzia după care structura fibrelor sintetice analizate este mult mai compactă. În procesul de etirare a acestor fibre, macromoleculele au fost paralelizate și legate reciproc prin punți de hidrogen, încît moleculele de apă nu pot pătrunde în interiorul fibrei. Arhitectonica fibrei de lînă însă permite pătrunderea apei în interiorul său într-un procent mult mai ridicat.

Descompunerea termică propriu-zisă începe în toate cazurile în timpul celui de al doilea proces. Fibra de lînă începe să se descompună la cea mai joasă temperatură, în timp ce fibra poliesterică începe să se descompună la cea mai înaltă temperatură, fiind urmată de fibra capron. Așa cum s-a mai indicat, descompunerea termică a lînii începe prin eliminarea de molecule mici : apă, hidrogen sulfurat, bioxid de carbon, amoniac ; și în cazul distrucției termice a fibrelor poliamidice se elimină mai întîi molecule mici de apă, bioxidul de carbon, amoniac, hidrocarburi [6.46], urmînd apoi scăderea gradului de polimerizare prin ruperea legăturilor amidice.

Energia de activare arată că cea mai mare rezistență la distrucția termică manifestă fibra poliesterică, fiind urmată de fibra de nylon 6,6, iar cea mai mică rezistență manifestă fibra polipropilenică și apoi fibra de lînă.

Tabelul 6.3

Limitele de temperatură, pierderea în greutate și energia de activare

Nr. crt.	Produsul	Procesul	Limitele de temperatură pentru fiecare proces °C	Pierderi în greutate pentru fiecare proces calculat din curbele DTG %	Energia de activare kcal/mol
1	Lînă	I	25 — 160	8,28	—
		II	188 — 423	42,26	13,71
					55,98
		III	446 — 644	45,58	48,12
2	Capron	I	28 — 87	1,62	—
		II	311 — 487	38,10	36,82
		III	493 — 620	8,91	—
3	Nylon 6.6	I	28 — 105	1,72	—
		II	265 — 486	84,18	55,29
		III	495 — 580	12,08	89,26
4	Melana	I	151,4 — 246,6	0,81	—
		II	289 — 362,8	11,34	—
			263 — 458	17.01	—
		III	464 — 710	68,85	24,63
					79,50
5	Fibre de polipropilenă	I	—	—	—
		II	246,6 — 346,6	30, 0	26,96
			346,6 — 443	68,86	45,28
		III	468 — 575	2,41	—
6	Fibre de poliester	I	—	—	—
		II	350 — 468	83,89	51,18
		III	480 — 585	14,95	91,40

Datele cuprinse în tabelul 4 arată că nu există asemănare între vitezele de descompunere ale fibrelor. Este evident că lîna prezintă cel mai mare procent de pierderi, inclusiv la temperatura de 400°, în timp ce fibra poliesterică manifestă o rezistență termică superioară [6.47]. Faptul că această fibră se topește la temperatura de 260° [6.48], explică pierderea foarte mică în greutate, la temperatura de 300°. În comparație cu fibra de lînă, toate fibrele sintetice se descompun mult mai puțin pînă la temperatura de 300°.

Tabelul 6.4

Pierderile în greutate pentru intervalul de temperatură 100 — 700 °C

Nr. crt.	Produsul	Temperatura, °C						
		100	200	300	400	500	600	700
1	Lînă	9,48	12,63	37,80	71,38	95,40	99,99	—
2	Capron	1,62	1,62	3,25	11,38	91,86	99,99	—
3	Nylon 6.6	0	0,64	1,73	10,39	83,98	99,99	—
4	Melana	0,81	0,81	2,04	23,76	33,58	62,25	99,99
5	Fibre polipropilenice	0	0	6,18	49,94	99,99	—	—
6	Fibre de poliester	0	0	0,83	7,50	87,50	99,99	—

Dintre aceste fibre cel mai repede se descompune fibra polipropilenică, așa cum rezultă și din energia de activare. Este probabil că din structura fibrelor, catenele laterale existente pe lanțurile macromoleculare, influențează fenomenele care apar în timpul distrucției termice.

BIBLIOGRAFIE

6.1. Zahn, H. *Veränderungen der Wolle durch chemische und thermische Einwirkungen.* Melliand Textilber. 31, 7, 1950, p. 481.

6.2. Mazingue, G., Overbèke, M. V. *Modification des propriétés physiques et chimiques de la laine traitée thermiquement.* Bull. I.T.F., 59, 1956, p. 23.

6.3. Mason, P. *Thermal Transitions in Keratin. Part III : Stress and Temperature Effects in Relation to the Alpha* $\rightleftharpoons$ *Beta Transition.* Text. Res. J., 35, 6, 1965, p. 483.

6.4. Mason, P. *Thermal Transition in Keratin Part I : Thermal Expansion and Structural Transition in Alpha-Keratin.* Text. Res. J., 34, 1964, p. 913.

6.5. Bendit, E. G. *A Quantitative X-Ray Diffraction Study of the Alpha-Beta Transformation in Wool Keratin.* Text. Res. J., 30, 8, 1960, p. 547.

6.6. Weigmann, H. D., Rebenfeld, L., Dansizer, C. A. *Transition Temperature in Wool Figures Under Stress in Relation to Structure.* Text. Res. J., 35, 7, 1965, p. 604.

6.7. Mason, P. *Thermal Transition in Keratin. Part IV : Experiments in Lateral Compression.* Text. Res. J., 35, 8, 1965, p. 736.

6.8. Menefee, E., Yee, G. *Thermally — Induced Structural Changes in Wool.* Text. Res. J. 35, 9, 1965, p. 801.

Partea a III-a

ACȚIUNEA AGENȚILOR CHIMICI ASUPRA LÎNII

Capitolul VII

COMPORTAREA LÎNII ÎN PREZENȚA APEI

Fibra de lînă vine în contact cu apa în multe procese tehnologice ca : spălarea, vopsirea, piuarea, fixarea și alte tratamente umede. De cele mai multe ori însă în practică apa acționează asupra lînii în prezența căldurii, la anumite temperaturi, cînd și efectele ei sînt mai importante.

Lîna este o materie proteică hidrofilă. Această proprietate se explică prin structura chimică a cheratinei. Toate grupările funcționale ce se găsesc în catenele laterale ale lanțurilor polipeptidice din cheratina lînii, sînt grupări hidrofile. Astfel grupările carboxilice, fenolice, alcoolice, tiolice, aminice, guanidinice și altele, au proprietatea de a lega apa prin punți de hidrogen. De asemenea gruparea peptidică are aceleași proprietăți. Cantitatea de apă reținută de lînă variază funcție de umiditatea și temperatura mediului înconjurător. La umidități ridicate cea mai mare cantitate de apă absorbită de cheratina lînii este localizată în matrice.

7.1. ASPECTE PRIVIND ABSORBȚIA APEI DE CĂTRE LÎNĂ

În afară de structura chimică, atît structura suprafeței fibrei de lînă cît și structura bifazică a acesteia, sînt factori care favorizează absorbția moleculelor de apă. Absorbția apei este favorizată și de faptul că volumul moleculei este mic și poate ușor pătrunde printre macromoleculele de cheratină, fără să existe împiedicări sterice.

Cea mai mare cantitate de apă reținută de fibra de lînă se găsește în porii suprafeței fibrei, care au dimensiuni suficient de mari în comparație cu dimensiunile moleculei de apă. O altă parte de apă însă pătrunde în interiorul fibrei și este legată chimic de cheratină. Apa absorbită de către fibră influențează proprietățile ei elastice.

Așa precum s-a indicat în capitolul III (vezi 3.2), în procesul de absorbție al apei de către fibra de lînă se degajă căldură. Atunci cînd fibra de lînă absoarbe vapori de apă, cantitatea totală de căldură eliberată este formată din căldura rezultată prin condensarea vaporilor, plus căldura de reacție a apei cu cheratina. Această căldură de reacție variază cu conținutul în apă al cheratinei. Cînd cheratina conține aproximativ 33% umiditate, deci este saturată în vapori de apă, cantitatea de căldură dezvoltată este de ordinul a 220 cal/g de lînă [7.1]. Atunci cînd căldura dezvoltată este mare, apar procese de transfer termic.

Pătrunderea apei înspre interiorul fibrei de lînă se face printr-un proces de difuzie. Cinetica procesului de difuzie este funcție de presiunea vaporilor de apă din exteriorul fibrei și de cantitatea de apă existentă în fibră. S-a stabilit că numai atunci cînd cantitatea de apă din fibră nu depășește 2,5%, pătrunderea apei se face în întregime printr-un mecanism de difuzie. Pentru cantități de apă pînă la 2,5%, reținută de fibră, difuzia respectă legea lui Fick, care este de forma :

$$\frac{dc}{dt} = \frac{d}{dx}\left(D \cdot \frac{dc}{dx}\right) \text{ în care :}$$

c este concentrația în apă la o distanță x normală la suprafața fibrei ;

t — timpul ;

D — coeficientul de difuzie.

În cazul unui conținut de apă în fibră de peste 2,5%, o parte din apă pătrunde în fibră după un mecanism de tip Fick, iar restul după un alt mecanism [7.2].

Pentru diferențe de concentrații mici, absorbția poate decurge în două stadii, al doilea fiind mult mai încet decît primul. Primul stadiu de absorbție decurge pînă la un cvasi-echilibru, respectînd legea lui Fick. Cel de al doilea stadiu de absorbție este însoțit de schimbări ireversibile de configurații din interiorul fibrelor [7.3].

Aceste schimbări sînt de natură să permită absorbția în continuare a apei, dar cu o viteză mult mai mică. Se poate admite că absorbția apei în cel de al doilea stadiu decurge ca un rezultat al desfacerii legăturilor interlanțuri, care permit umflarea fibrei și pătrunderea moleculelor de apă. În acest stadiu viteza nu e controlată de legea lui Fick, ci de procesul de relaxare moleculară a cheratinei.

Cantitățile mici de apă din fibra de lînă, de sub 1%, pot fi detectate cu ajutorul metodei de rezonanță magnetică nucleară (*RMN*). Rezultatele obținute cu această metodă de cercetare, cît și cele obținute prin metode cinetice, duc la interpretarea conform căreia apa este legată în forma de „ciorchine" de către unele fibre textile [7.4].

Mackay și colaboratorii [7.5] au construit un vibroscop cu ajutorul căruia se poate studia simultan procesul de sorbție a apei și de alungire a unei singure fibre. Acest aparat este deosebit de sensibil și poate pune în evidență schimbări în apa reținută de fibră de ordinul lui 0,01%. În același timp aparatul detectează schimbări în lungimea fibrei, de 0,002%. Avantajul aparatului constă în aceea că este sensibil atît la fenomenele de absorbție cît și de desorbție a apei [7.6]. Este de remarcat faptul că și cu ajutorul vibroscopului se pune în evidență respectarea legii lui Fick pentru umidități mici ale fibrei, inferioare procentului de 3%. S-a pus în evidență că pentru grade mari de absorbție, echilibrul se atinge într-un timp ce variază de la 5 minute la 5 ore. Pentru grade mici de absorbție, echilibrul se atinge în timp mult mai lung. Și cu ajutorul vibroscopului cele două stadii ale absorbției s-au observat în mod foarte clar : primul stadiu se petrece repede, în 5 minute, cînd apa reținută ajunge la 9%, deci aproape de saturație, iar stadiul următor are loc în mai multe ore.

O influență de o deosebită importanță asupra echilibrului dintre fenomenele de absorbție și desorbție în cazul sistemului lînă apă o are căldura [7.7]. S-a arătat că viteza absorbției vaporilor de apă prin secțiuni subțiri ale cheratinei la presiune constantă, este controlată de temperatura probei și de temperatura mediului înconjurător. La temperatură constantă, izoterma de absorbție determinată experimental, arată că procesul de absorbție a vaporilor de apă se petrece în foarte scurt timp [7.13]. Haly și Hafey au arătat că prin încălzirea lînii poate fi schimbată reprizа ei. Aceasta poate să scadă după tratarea termică cu aproximativ 10% [7.8]. Dacă după tratamentul termic lîna se înmoaie în apă la 20°, efectul obținut nu se anulează.

7.2. ACȚIUNEA APEI ASUPRA PROPRIETĂȚILOR FIZICO-MECANICE ALE FIBREI DE LÎNĂ

La temperatura obișnuită apa curată nu are, practic, nici o acțiune asupra lînii. La fierbere, însă, se observă o oarecare alterare chiar în mediu neutru.

Pînă la temperatura de 80°, apa nu provoacă modificări importante asupra lînii, dar la temperaturi superioare intervin schimbări notabile. Astfel, la temperatura de 100—110°C în mediu apos apare contractarea fibrei, α-cheratina schimbîndu-se în d-cheratină ; la temperaturi și mai ridicate lîna se distruge.

Acțiunea imediată a apei asupra lînii se manifestă prin umflarea și slăbirea fibrelor. Pătrunderea apei în interiorul fibrei contribuie la scăderea forțelor de atracție dintre lanțurile polipeptidice care se manifestă prin electrovalențe și prin punți de hidrogen. Fenomenul de penetrație a apei în fibră este favorizat și de volumul mic al moleculei de apă, încît împiedicările sterice sînt neglijabile. Umflarea fibrei de lînă în prezența apei are loc mai mult în secțiune transversală și în mai mică măsură în lungime (vezi și 3.2). Umflarea fibrei de lînă determinată de absorbția apei nu este modificată de prezența anionilor cu volum molecular mare, ca în cazul detergenților alifatici cu 12—14 atomi de carbon în moleculă [7.14].

Relația dintre umflarea longitudinală și sorbția apei de către fibrele cheratinice a fost studiată de Watt [7.9]. El a măsurat alungirea unor fibre cheratinice în timp, la anumite valori ale umidității relative a mediului ambiant. Procentul alungirii fibrei la aceeași umiditate relativă depinde de tipul de fibră. În cazul fibrei de lînă procentul alungirii, la temperatură constantă, funcție de umiditatea relativă este prezentat în figura 32. Din această izotermă se observă că alungirea crește cu creșterea umidității relative. Cea mai mare parte din alungire, însă, are loc la umidități relative mai joase. Alungirea fibrei se explică prin procese de desfacere și rupere a microfibrilelor fibrei. Haly și Snaith au arătat că modificările care duc la ruperea microfibrilelor fibrei de lînă, permit o alungire mai mare a fibrei, care este mai pronunțată la umidități ridicate. Umflarea radială a microfibrilelor, constatată roentgenografic în starea umedă a fibrei, este o dovadă a pătrunderii apei în interiorul microfibrilelor și alungirea este probabil rezultatul acestui proces. Bineînțeles, procesul alungirii nu este direct proporțional cu conținutul în apă a microfibrilelor. Desigur că apa este reținută într-un procent mai ridicat de către matrice.

Fenomene deosebite apar atunci cînd o fibră de lînă, în stare umedă, este expusă unui proces de extindere pentru un anumit timp și apoi uscată. Haly și Feughelaman [7.10] au arătat că în

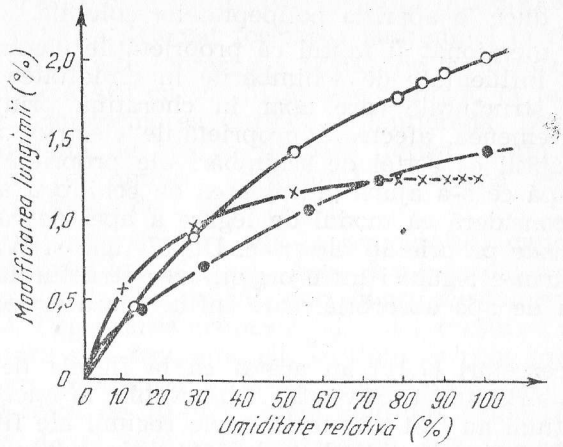


Fig. 32. Curbe forță — alungire la diferite grade de umiditate relativă.

astfel de condiții se dezvoltă în fibră o anumită tensiune. Această tensiune este minimă pentru o extindere a fibrei de aproximativ 2%.

Atunci cînd o fibră de lînă este supusă unor forțe exterioare și alungită cu cca 2%, o mare parte din legăturile de hidrogen sînt și ele extinse aproximativ cu același ordin de mărime. În această situație probabil numărul legăturilor de hidrogen care se rup este mai mare decît a celor care se formează. Prin creșterea întinderii apare o rupere mai avansată a legăturilor de hidrogen. La întinderi mai avansate, în jur de 20%, datorită paralizării macromoleculelor, apare posibilitatea reformării legăturilor de hidrogen, chiar în număr mai mare. Prin întinderea fibrei în apă apar unele schimbări în conținutul de apă al fibrei.

Prin acțiunea mai îndelungată a apei la fierbere asupra lînii, apare scăderea rezistenței fibrei. S-a constatat experimental că după o fierbere de 3 h, rezistența inițială a fibrei de lînă scade cu 18%, iar după o fierbere de 12 h rezistența se micșorează cu 28—29%. S-a constatat, de asemenea, că proprietățile mecanice ale fibrei scad mai repede, în comparație cu scăderea greutății sale. Această observație duce la interpretarea că distrugerea arhitecturii fibrei de

lînă are loc mai înainte de apariţia proceselor care determină solubilizarea parţială a acesteia. Rezistenţa fibrei depinde de starea punţilor cistinice şi apoi a celor de hidrogen. Acţiunea apei afectează starea acestor legături, le poate desface sau scinda, însă aceste procese nu pot duce la apariţia polipeptidelor solubile.

Este de menţionat şi faptul că proprietăţile electrice ale fibrei de lînă sînt influenţate de schimbările în umiditatea fibrei [7.11]. Modificările structurale care apar în cheratină prin procesul de fixare, de asemenea, afectează proprietăţile electrice ale fibrei. Se subliniază faptul că astfel de schimbări ale proprietăţilor electrice au loc şi după ce s-a ajuns la valoarea de echilibru a conţinutului în apă. Se consideră că modul de legare a apei de către cheratină afectează aceste proprietăţi electrice. După Algie şi Watt există dovada unei strînse legături între organizarea structurală a cheratinei şi cantitatea de apă absorbită, care influenţează proprietăţile electrice.

Unele cercetări [7.10] au arătat că la fibrele de lînă extinse în apă, apar striaţiuni transversale, observabile la microscopul optic. Aceste striaţiuni au fost văzute în unele regiuni ale fibrei la extindere mică, de 2% şi la extindere de 15% ; ele dispar însă la extindere de 30%. Apariţia acestor striaţiuni este favorizată de fracţiunile cristaline ale fibrei [7.12].

7.3. MODIFICĂRI CHIMICE ALE CHERATINEI SUB INFLUENŢA APEI

Schimbările chimice determinate de apă în cheratină sînt de mare importanţă teoretică şi tehnologică. Aceste schimbări constau în reacţii de hidroliză, reacţii care depind de temperatură, de durata de acţiune a apei şi în mod deosebit de *p*H.

La fierbere, prin acţiunea apei asupra lînii, apar concomitent mai multe fenomene ca scindarea legăturilor de hidrogen, hidroliza legăturilor cistinice şi peptidice, cît şi dizolvarea părţilor amorfe sub formă de polipeptide [6.1]. Profesorul Zahn a arătat că prin acţiunea apei la fierbere se poate dizolva peste o treime din cheratina lînii. Compoziţia în acizi aminici a acestor părţi dizolvate, cunoscute sub numele de gelatina lînii, este total diferită de cea a lînii iniţiale. S-a pus în evidenţă faptul că gelatina lînii extrasă cu apă fierbinte conţine mai puţină valină, fenilalanină şi cistină decît lîna crudă. Dacă însă lîna se fierbe timp de 24 ore, extrasele rezultate au o compoziţie asemănătoare cu cea a fibrei originale, exceptînd conţinutul în cistină. Desigur că acţiunea de hidroliză şi solubilizare a apei se manifestă în special asupra părţilor amorfe din fibra de lînă. Cantitatea de cheratină dizolvată prin tratarea lînii cu apă la 100° creşte progresiv cu creşterea timpului de tratare pînă la 504 h, cînd se dizolvă 44% din lîna supusă tratării.

Lennox [7.15] a detectat formarea lantioninei în timpul tratării lînii cu apă. Şi în alte lucrări s-a arătat, de asemenea, că prin tratarea lînii cu apă sau cu soluţii apoase tampon, la temperatura de 100° are loc transformarea cistinei în lantionină. Deşi puntea cistinică este atacată de apă la fierbere, totuşi conţinutul în grupe tiolice rămîne neschimbat. Conţinutul în cistină scade progresiv cu creşterea timpului de tratare [7.16].

Şi prin tratarea lînii cu apă la temperaturi cuprinse între 50 şi 90°, sînt atacate grupele —S—S—. Acest fenomen are loc chiar la temperaturi mai mici de 50°, dar viteza acestui proces este extrem de mică. Degradarea grupelor —S—S— creşte cu creşterea timpului de tratare şi a temperaturii. În timp ce prin tratarea lînii cu apă la fierbere conţinutul în grupe tiolice nu se schimbă, la temperaturi mai mici, de 70—80°, acest conţinut scade [7.16].

În afară de cistină, prin tratare cu apă la temperatura de 80—100°, sînt afectate în mică măsură resturile de tirozină şi lizină. Dacă acţiunea apei asupra lînii se prelungeşte la 100°, apare un conţinut mai ridicat în : arginină, prolină, cistină, lantionină, triptofan şi în mai mică măsură în treonină, lizină, valină şi leucină. Explicaţia constă în solubilizarea unor poliptide sărace sau lipsite de acizi aminici menţionaţi mai sus. De asemenea se poate aprecia că aceşti acizi aminici se găsesc în regiuni ale fibrei în care acţiunile hidrolitice se petrec mai greu.

Acţiunea apei asupra lînii se poate manifesta prin procese de oxidare. În timpul tratamentelor apoase se consideră că apar resturi de acid cisteic din cistină. Nu se cunosc precizări asupra acestui mecanism.

Şi în cazul tratării lînii cu vapori de apă la temperaturi de peste 100°, reacţia principală care are loc constă, de asemenea, în conversia cistinei în lantionină [7.17].

Analizele de acizi aminici arată că degradarea şi solubilizarea lînii la 150° în vapori de apă, sînt similare celora care se petrec la 100°. În timpul tratării lînii cu vapori de apă la 150° se degradează resturile de lizină şi acid aspartic. Concomitent au loc probabil şi pierderi în prolină, treonină, serină, izoleucină şi fenilalanină. Unii acizi aminici ca treonina, prolina, acidul aspartic, izoleucina şi fenilalanina sînt afectaţi numai la temperatura de 150°,

dar nu și la 100°. La temperatura de 130° are loc degajarea de hidrogen sulfurat. Vaporii de apă determină solubilizarea unei cantități de material proteic din lînă mai mare decît apa la 100°.

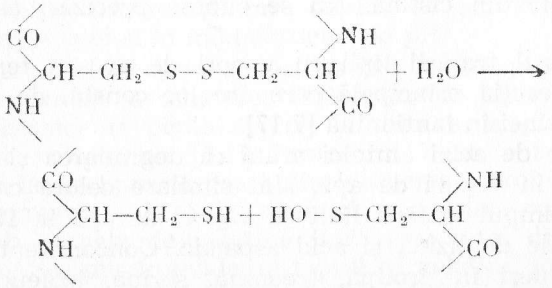
7.4. FIXAREA LÎNII

Fixarea este una dintre operațiile de mare importanță practică pentru finisarea materialelor din lînă. Scopul principal al acestei operații constă în realizarea unor dimensiuni stabile, pe lîngă realizarea unui luciu și a unui tușeu plăcut.

Prin acțiunea vaporilor de apă asupra fibrei de lînă tensionate, timp de aproximativ două minute, fibra scade în lungime cu aproximativ 30% din lungimea inițială, adică se supracontractă. Această scurtare se explică prin ruperea punților cistinice sub influența vaporilor de apă, punți care mențin lanțurile polipeptidice ale cheratinei într-o anumită formă ondulată. Dacă punțile cistinice transversale se rup, macromoleculele cheratinice se ondulează mai mult favorizînd supracontractarea.

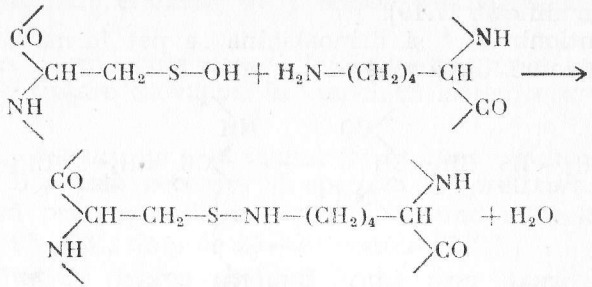
Atunci însă cînd vaporii de apă acționează asupra fibrei de lînă tensionată un timp mai îndelungat, circa 20—30 minute, fibra se scurtează foarte puțin, rămînînd cu o lungime mai mare decît cea inițială. Are loc astfel procesul de fixare a fibrei. În procesul de fixare, lungimea finală a fibrei depinde de durata de aburire și de tensionare.

În timpul acțiunii vaporilor de apă asupra cheratinei, au loc diferite reacții chimice care determină procesul de fixare. După Speakman, în prezența apei punțile cistinice se hidrolizează, iar catenele apărute sînt capabile să refacă noi legături covalente transversale, unind lanțurile polipeptidice în pozițiile noi pe care acestea le-au luat.



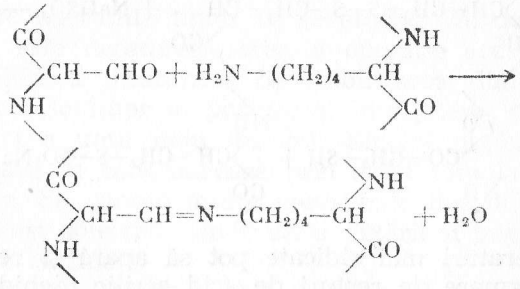
Prin ruperea punților cistinice interlanțuri este favorizat mecanismul de supracontractare. Din reacția acidului sulfenic rezultat

cu grupele aminice libere din catenele laterale ale lanțului polipeptidic, se formează noi legături transversale, conform schemei :



Uneori, funcție de *p*H, gruparea de acid sulfenic se poate descompune, rezultînd o grupare aldehidică :

Dacă condițiile de lucru au favorizat apariția grupelor aldehidice, se pot forma legături transversale interlanțuri, după schema :



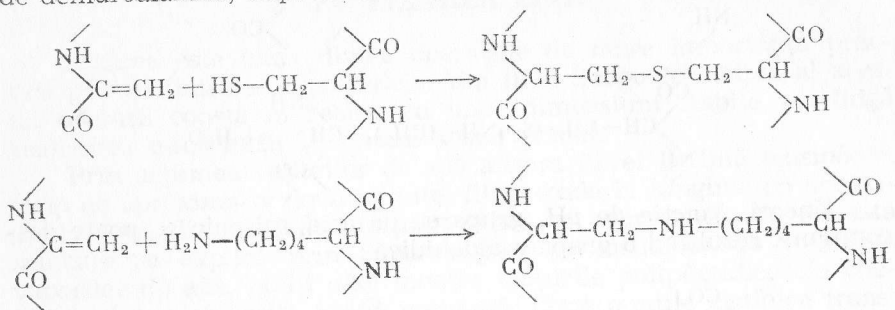
Formarea acestor noi legături transversale nu permite revenirea lanțurilor polipeptidice la lungimea lor inițială (înainte de tensionare), ceea ce explică creșterea lungimii fibrei de lînă care a fost supusă procesului de fixare.

Desigur că în procesul de fixare un rol important revine și punților de hidrogen, care sub influența moleculelor de apă se pot slăbi și desface, refăcîndu-se ulterior [7.18].

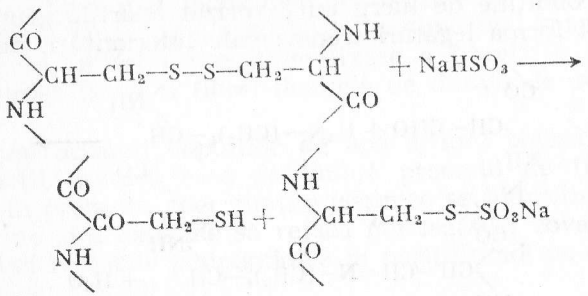
S-a arătat că prin întinderea fibrei de lînă în apă fierbinte, odată cu creșterea timpului de tratare apare o scădere a conținutului în cistină și concomitent crește conținutul în lantionină și lizino-alanină. După trei ore de tratare, conținutul în acești acizi

aminici ajunge la un maximum, care coincide cu menținerea maximă a fixării. În acest timp, aproximativ 24% din resturile cistinice sînt modificate [7.19].

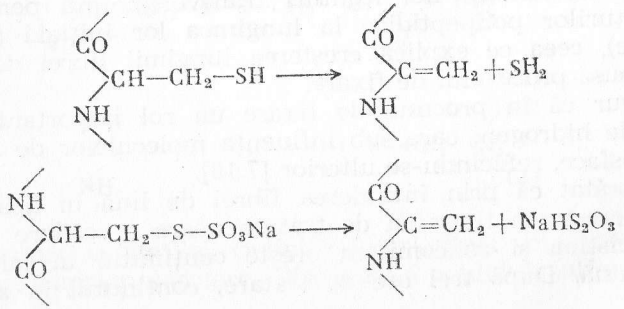
Atît lantionina cît și lizinoalanina se pot forma din resturile de dehidroalanină, după schema :



Pentru a ameliora fixarea se pot folosi substanțe cu caracter reducător, ca bisulfitul de sodiu. Acțiunea bisulfitului se manifestă asupra legăturilor cistinice, după schema :



La temperaturi mai ridicate pot să apară și reacții de β-eliminare, cu formare de resturi de acid acrilic (dehidroalanină) :



Faptul că bisulfitul favorizează apariția dehidroalaninei și deci formarea legăturilor transversale stabile, explică de ce agenții reducători sînt mai eficienți în procesul de fixare a fibrelor de lînă [7.20].

O fixare permanentă poate fi efectuată asupra țesăturilor de lînă printr-o tratare cu vapori în autoclavă la temperaturi de peste 100° [7.23].

Pentru a asigura un flux tehnologic în bune condițiuni, la unele articole de lînă este necesară și operația de prefixare. Prefixarea se realizează prin operația de crabare, tratînd materialul cu apă fierbinte la 95—98°, timp de 20—30 minute [7.21].

S-a arătat că fixarea torsiunii firelor prin aburire în vacuum se realizează în scurt timp. Durata de aburire nu trebuie să fie mai mare de 10 minute, spre a nu determina modificări ale cheratinei. Un grad de fixare mai înalt se obține prin ridicarea temperaturii de aburire și nu prin mărirea duratei de tratare. Modificările chimice însă depind și de temperatura de aburire și de durata acesteia. La temperatura de 95° și la o durată de 10 minute, modificările cheratinei sînt neesențiale, la un *p*H de 4,5—7. Dacă *p*H-ul este mai mare, de exemplu 9,5, temperatura nu trebuie să depășească 80°, la aceeași durată de aburire de 10 minute [7.22].

Una dintre operațiile finale ce se efectuează, de asemenea, în prezența apei este decatarea. Această operație are drept scop să amelioreze calitatea țesăturilor ca stabilizarea dimensională, îmbunătățirea proprietăților la purtare și întreținere, realizarea unui tușeu plăcut și a unui liciu durabil. Efectul obținut prin decatare în autoclavă se concretizează prin stabilitate la călcare, aburire și umezire. Se cunosc multe metode de decatare [7.24], toate avînd însă același obiectiv : ameliorarea fixării și împiedicarea șifonării țesăturilor de lînă.

Sustman și Zahn au arătat că prin decatarea udă la temperatura de 65° nu are loc scăderea rezistenței țesăturii, iar elasticitatea este ameliorată ; de asemenea grosimea țesăturii se conservă în mod integral [7.25]. În această lucrare se arată că compresibilitatea relativă a țesăturii în decatarea udă, nu variază cu durata operației. Compresibilitatea relativă exprimă moliciunea unei țesături și este dată de relația :

$$Z_2 = \frac{a_2 - a_{20}}{a_2} \cdot 100\ \%.$$

În această relație Z_2 este compresibilitatea relativă, a_2 este grosimea țesăturii determinată sub o presiune de 2 g/cm², iar a_{20} este grosimea aceleiași țesături determinată sub o presiune de 20 g/cm².

Faptul că grosimea țesăturii nu se modifică, explică obținerea unui tușeu mai plin în decatarea udă.

Dacă decatarea se face la temperaturi superioare lui 65°, pot fi afectate proprietățile fizico-mecanice și deci ridicarea temperaturii este contraindicată.

În cazul decatării cu vapori de apă în autoclavă, fixarea este superioară, da rrezistența și elasticitatea țesăturii sînt afectate. Este indicat ca în această metodă de decatare să nu fie depășită presiunea de o atmosferă, iar durata maximă să fie de șase minute. Se știe că vaporii de apă prin acțiune mai îndelungată și la presiuni ridicate dăunează țesăturii de lînă.

BIBLIOGRAFIE

7.1. McMahon, G. B., Watt, I. C. *Temperature Changes in Sorption Systems Due to Heat of Sorption*. Text. Res. J., 25, 1, 1955, p. 87.

În general, lîna manifestă o rezistență bună față de acizi. Totuși, în operațiile de vopsire și de carbonizare, care necesită temperaturi mai ridicate, se pot produce uneori alterări grave ale fibrei de lînă. Aceste alterări se manifestă prin modificarea rezistenței fibrei și prin schimbarea tușeului, devenind în general mai aspru. Nu este exclusă și apariția unei colorații ușor brune.

Prin acțiunea acizilor diluați nu se produce nici o schimbare vizibilă asupra lînii ; prin acțiunea prelungită a acizilor minerali concentrați, lîna se distruge. O tratare a lînii de scurtă durată cu acid sulfuric concentrat nu duce la distrugerea acesteia, ci îi schimbă doar comportarea în procesele tinctoriale.

8.1. ASPECTE GENERALE PRIVIND INTERACȚIUNEA ACID—LÎNĂ

Cea mai generală acțiune a acizilor asupra lînii constă în hidroliza legăturilor peptidice. Funcție de condițiile de lucru, hidroliza acidă poate merge pînă la dizolvarea completă a lînii, ca în cazul acțiunii soluției de acid clorhidric 6 *N*. Multe cercetări au pus în evidență faptul că prin acțiunea hidrolitică generală a acizilor asupra lînii, puntea cistinică nu este atacată. Lîna poate fi tratată în mediu acid pînă la temperatura de 115°, fără a suferi alterări importante [8.1].

Problema legării acidului sulfuric de lînă s-a discutat mult în literatură [3.32]. Harris și colaboratorii au urmărit acțiunea acidului sulfuric în diverse concentrații, cuprinse între 19 și 94%, la temperatura de 25 și 50°. Din interpretarea rezultatelor obținute, ei au propus două tipuri de reacții între lînă și acid sulfuric, conform schemelor *a* și *b* :

$$a.\ L{-}NH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow L{-}NH_3.HSO_4\ ;$$

$$b.\ L{-}NH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow L{-}NH{-}SO_3H + H_2O.$$

Cu soluții de acid sulfuric diluat, reacția are loc după primul mecanism, formîndu-se un sulfhidrat. Este o legare electrovalentă a acidului sulfuric de către grupele aminice. Cu soluții de acid sulfuric concentrat reacția are loc după schema a doua, avînd loc o reacție de sulfamare.

Elliot și Roberts au studiat dizolvarea progresivă a lînii în soluții de acid clorhidric 2 *N*, la fierbere. Ei au arătat că dizolvarea decurge în trei stadii :

1. dizolvarea a 7% din fibră cu o semnificație histologică nedefinită ;

2. dizolvarea ortocortexului ;
3. dizolvarea treptată a paracortexului [8.2].

Soluția de acid clorhidric 4 *N* se folosește ca reactiv de solubilizare a lînii, fiind propus pentru aprecierea degradării lînii, mai ales atunci cînd aceasta a suferit un tratament alcalin (vezi 4.3.2.).

Interacțiunea lînă-acid sulfuric a fost urmărită pe cale radioactivă. Practic s-a urmărit absorbția ionului SO_4^{2-} marcat cu S^{35} ; absorbția s-a urmărit în mediu neutru și acid. De asemenea s-a urmărit cinetica absorbției acidului sulfuric de către lînă la temperatura camerei și la temperatura de 50° și absorbția acidului sulfuric de-a lungul fibrei de lînă [8.3]. Din măsurarea activității probelor de lînă, rezultă că ionul SO_4^{2-} se leagă de cheratina lînii și în acest mediu. Mediul acid însă favorizează în mai mare măsură legarea ionului SO_4^{2-} de către cheratina lînii.

Absorbția acidului sulfuric de către fibra de lînă se petrece foarte repede în primele minute de tratare, așa precum se vede și din figura 33. Absorbția continuă să crească în ritm mult mai

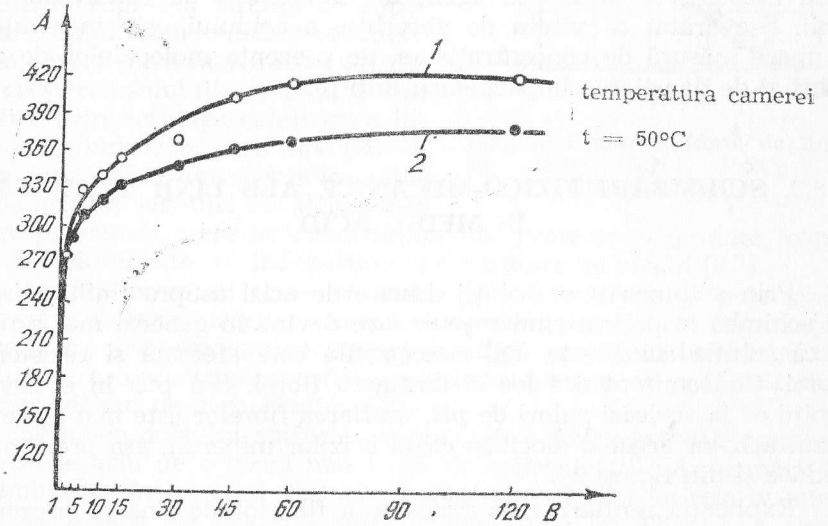


Fig. 33. Cinetica absorbției acidului sulfuric de către lînă.

scăzut, pînă la un timp de aproximativ 60 minute. Peste timpul de 60 minute cantitatea de acid legat este foarte redusă ; dacă durata de imersare a lînii în acid sulfuric se prelungește foarte mult, can-

titatea de acid absorbit nu crește, stabilindu-se un echilibru. Din figura 33 se observă că fenomenul de absorbție a acidului sulfuric de către lînă, la temperatura de 50°, este analog cu cel care are loc la temperatura camerei. Faptul că în figura 33 curba de absorbție obținută la temperatura de 50° se găsește dedesubtul curbei obținute la temperatura camerei se datorește radioactivității inițiale a soluției, care a fost mai mică în cazul tratării lînii la temperatura de 50°. Rezultatele indicate mai sus concordă cu constatările lui Elliot și a colaboratorilor săi, care au arătat că cantitatea de acid sulfuric legat de lînă atinge un maximum după un scurt timp de tratare, apoi crește foarte încet cu prelungirea reacției [8.4].

Urmărindu-se absorbția acidului sulfuric marcat cu S^{35} de către fibra de lînă și studiindu-se autoradiografiile acestor fibre pe cale microfotometrică, s-a arătat că vîrful fibrei de lînă leagă mai mult acid decît baza fibrei. Acest fapt demonstrează că vîrful fibrei de lînă este mai degradat decît baza.

Lîna absoarbe și vapori de acid sulfuric, de exemplu în cazul cînd acesta este folosit ca agent de uscare sau de condiționare a lînii. S-a arătat că viteza de absorbție a acidului este influențată în mare măsură de concentrația sa, de prezența moleculelor de gaz inert și de densitatea împachetării lînii [8.5].

8.2. SCHIMBĂRI FIZICO-MECANICE ALE LÎNII TRATATĂ ÎN MEDIU ACID

Prin acțiunea unor soluții diluate de acizi asupra lînii, aceasta își schimbă în primul rînd tușeul, care devine în general mai aspru. Dacă soluția acidă este mai concentrată este afectată și rezistența fibrei. Concomitent are loc și umflarea fibrei. S-a pus în evidență faptul că la aceleași valori de *p*H, umflarea fibrelor este mai mare în cazul acizilor organici decît în cazul acizilor minerali, așa precum se deduce și din figura 34.

Explicația umflării mai avansate a fibrelor de lînă în prezența acizilor organici constă, probabil, pe de o parte în volumul lor molecular mai mare, iar pe de altă parte prin „interacțiuni hidrofobe" (vezi 8.42). Se poate concepe că partea nepolară a moleculelor de acizi organici, ca și în cazul alcoolilor, intervine în dezorganizarea părților nepolare ale macromoleculei cheratinice, favorizînd pătrunderea altor molecule și deci este favorizată și umflarea.

Sarcina de rupere a fibrelor de lînă în stare uscată depinde în foarte mare măsură de starea legăturilor peptidice și de lungimea lanțurilor peptidice. Prin hidroliză cu acid clorhidric 1 *N*, se rup 10% din numărul inițial de legături peptidice, iar sarcina de rupere se reduce cu 50% [8.6].

Natura reacției dintre acidul sulfuric și lînă la temperatura de 105° depinde de conținutul în apă al sistemului acid-lînă. Dacă lîna îmbibată cu acid sulfuric diluat este încălzită într-un sistem închis, pentru a împiedica pierderea apei prezentă în sistem, are loc o mică scădere a sarcinii de rupere și o creștere considerabilă a solubilității lînii în alcalii. Dimpotrivă, dacă lîna este tratată cu acid sulfuric și deshidratată înainte de a fi încălzită la 100—105°, are loc o scădere rapidă a sarcinii de rupere, iar solubilitatea în alcalii se schimbă în foarte mică măsură. În primul caz creșterea solubilității în alcalii se explică prin acțiunea catalitică a ionilor de hidrogen care favorizează hidroliza legăturilor peptidice. Ruperea acestor legături covalente este cauza principală a creșterii cantităților de proteine degradate, care pot fi solubilizate și îndepărtate prin tratare cu alcalii [8.7].

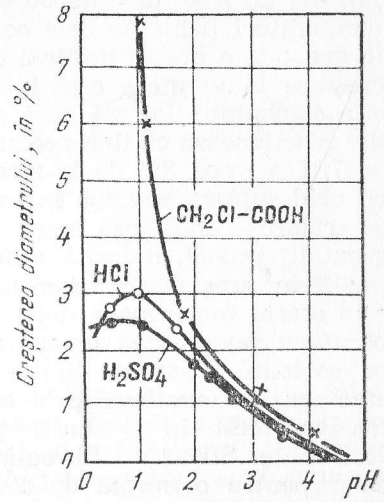


Fig. 34. Umflarea fibrei de lînă în acizi (HCl ; H_2SO_4 și $CH_2Cl—COOH$).

Din alte cercetări reiese că prezența apei în proporții prea mari la începutul carbonizării provoacă o pierdere sensibilă a rezistenței fibrelor de lînă. Această constatare justifică procedeul industrial de carbonizare, care usucă parțial materialul înainte de a fi introdus în dispozitivul de carbonizare [8.8].

Acțiunea acidului sulfuric asupra lînii a fost cercetată, folosind soluții de acid de o gamă mai largă de concentrații. Din urmărirea schimbărilor în greutate rezultă că dizolvarea lînii este relativ mică la concentrații ale acidului sulfuric mai joase de 30% și la temperatura de 29°. Gradul de dizolvare crește însă treptat cu creșterea concentrației acidului.

La un atac prelungit al acidului sulfuric asupra lînii apar segmentări ale fibrei. Prin tratarea lînii cu soluție de 43,4%, la temperatura de 29° și timp îndelungat, apar segmentări ale cortexului fibrei.

Determinările schimbării de greutate după 24 h de tratare cu acid, arată că maximul de creștere a atacului este pentru cazul tratării cu soluții acide de 65%.

Schimbările de greutate au fost urmărite și în cazul tratării lînii cu acid sulfuric de 50 și 98%, timp de 15 minute, la diferite temperaturi [8.2]. Ambele concentrații de acid provoacă o creștere în greutate a probei de lînă, tinzînd la un maximum la 40°. Această creștere în greutate este în concordanță cu rezultatele lui Harris și a colaboratorilor săi, care au arătat că acidul sulfuric de 80%, la 25° reacționează cu lîna producînd un maxim de creștere în greutate de 7,19% după 30′ de tratare. Creșterea în greutate a lînii tratată cu acid sulfuric are loc în mod proporțional cu creșterea timpului de tratare; dacă însă acest timp depășește 48 h, apare scăderea greutății probei, datorită unui proces de dizolvare a lînii.

Prin creșterea concentrației acidului sulfuric, stratul solzos este atacat mai repede decît cortexul. De asemenea creșterea temperaturii favorizează atacul asupra membranei solzoase în raport cu cortexul. Tratarea lînii cu acid sulfuric de 98% duce la un atac care se manifestă prin căderea solzilor de pe fibră și dizolvarea lor. Acest tip de atac se petrece relativ repede, în aproximativ 20 minute. Structura fibroasă a lînii, în aceste condiții se menține chiar pentru o durată de atac mult prelungită; concomitent însă apare și un proces de dizolvare a lînii. Un tip de atac incluzînd dizolvarea este susținut de cercetarea cromatografică, care indică prezența unei cantități foarte mari de peptide în acidul folosit [8.2].

8.3. MODIFICĂRI CHIMICE ALE LÎNII TRATATĂ ÎN MEDIU ACID

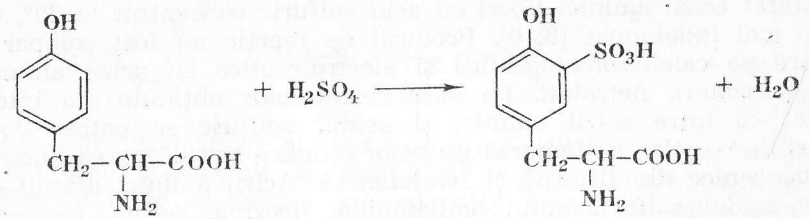
Dintre acizii anorganici se folosesc mai frecvent în tratarea lînii următorii: acidul clorhidric, acidul sulfuric, acidul azotic și acidul azotos. Nu este exclusă și folosirea altor acizi minerali. În afară de acțiunea lor hidrolitică, ultimii trei acizi menționați, manifestă asupra acizilor aminici din cheratină modificări chimice deosebit de importante.

8.3.1. ACȚIUNEA ACIDULUI SULFURIC

Soluțiile diluate de acid sulfuric dizolvă lîna prin hidroliză, ca și în cazul acidului clorhidric. Prin încălzirea lînii în soluții de acid sulfuric concentrat, concomitent cu degradarea hidrolitică, apar și reacții specifice ale acidului sulfuric cu unii acizi aminici.

La temperatura camerei, prin imersarea lînii în soluții concentrate de acid sulfuric chiar pentru perioade de ordinul secunde-

lor, proprietățile tinctoriale și tușeul lînii sînt considerabil modificate. Nu se poate concepe ca acidul sulfuric să nu atace unii acizi aminici din cheratina lînii [8.9]. S-a pus în evidență că acizii aminici cu nuclee aromate, ca tirozina și fenilalanina, sînt atacați de acidul sulfuric și la temperatura de —5°„ formînd produși sulfonați [2.26]:



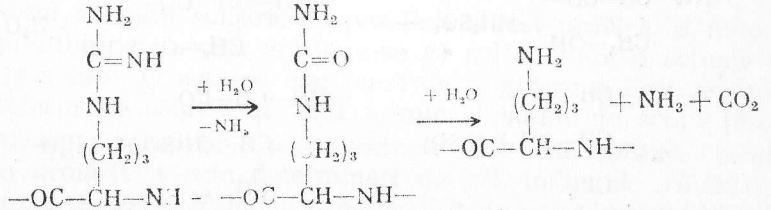
În condiții similare, catenele laterale cu grupe aminice libere, reacționează formînd acizi sulfamici:

$$L\text{—}CH_2\text{—}NH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow L\text{—}CH_2\text{—}NH\text{—}SO_3H + H_2O$$

Prin tratarea lînii cu acid sulfuric de 80%, la 25° conținutul în serină, triptofan, fenilalanină, arginină și tirozină este mai redus.

Acțiunea acidului sulfuric asupra lînii a fost cercetată detaliat de către Elliott și colaboratorii săi. Efectele acidului au fost urmărite prin examen microscopic, determinări de azot labil, determinarea pierderii în greutate, probe tinctoriale și analize cromatografice [8.2]. Din determinările experimentale rezultă că mecanismul de atac al acidului sulfuric asupra lînii este de același tip la temperatura de 20° și 90°. La concentrații ale acidului de 43,4% analizele de azot aminic permit presupunerea unei reacții de hidroliză, care este însoțită de ultimele stadii ale atacului de segmentarea fibrelor.

Creșterea rapidă a conținutului de azot labil, indică o schimbare în mecanismul de atac al acidului. Are loc probabil conversia argininei mai întîi în citrulină și apoi prin hidroliză ulterioară în ornitină. Odată cu formarea ornitinei are loc și degajarea de amoniac. Au loc probabil următoarele reacții chimice:



În prezența acidului sulfuric concentrat, de 102%, lîna este atacată mai întîi prin oxidare. Afirmația se sprijină pe faptul că în hidrolizatele lînii tratată cu acid sulfuric de această concentrație, s-a găsit prezent acidul cisteic.

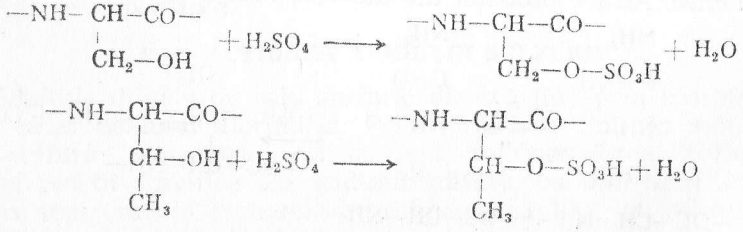
Pentru a controla care din acizii aminici constituienți ai cheratinei sînt atacați de către acidul sulfuric, Elliott și colaboratorii au tratat acizii aminici liberi cu acid sulfuric concentrat la 29°, un timp mai îndelungat [8.10]. Produșii de reacție au fost comparați fiecare pe cale cromatografică și electroforetică cu acizii aminici corespunzători, netratați. Pe baza rezultatelor obținute s-a interpretat că între acizii aminici și acidul sulfuric se petrec două tipuri de reacție : sulfamarea grupelor aminice și sulfonarea nucleelor benzenice din tirozină și fenilalanină. Acizii aminici atacați de către acidul sulfuric sînt : fenilalanina, tirozina, serina, treonina, triptofanul și arginina.

Studiile cu acid sulfuric concentrat asupra fibrei de lînă au contribuit la punerea în evidență a unei structuri histologice complexe a stratului cuticular [8.11].

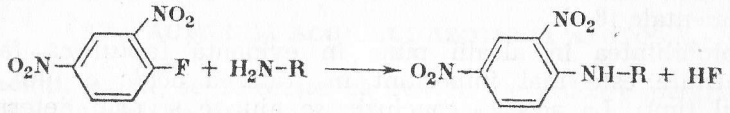
Numeroase lucrări arată că prin tratarea lînii cu acid sulfuric concentrat de 90—98%, acesta se leagă covalent de cheratină. S-au propus două mecanisme chimice care să explice legarea acidului. Astfel Harris și colaboratorii consideră că are loc formarea unui acid sulfamic, (vezi 8.1., reacția *a*).

Reitz și colaboratorii [8.13] au propus încă din anul 1946 că acidul sulfuric la 0° esterifică grupele hidroxilice din resturile alifatice care se găsesc în catenele laterale ale cheratinei. În astfel de reacție un rol important revine grupării hidroxilice a serinei și treoninei, în timp ce alte reacții dintre acid sulfuric și lînă ar avea o importanță secundară. Se cunoaște dealtfel că grupele hidroxilice ale serinei din proteine pot fi fosforilate cu anhidridă fosforică [8.11].

Procedeul de esterificare al serinei și treoninei are loc după reacțiile :



Elliott și colaboratorii [8.4] și-au propus să determine mecanismul reacției acidului sulfuric cu lîna și să găsească o deosebire între sulfamarea grupelor aminice și sulfatarea grupelor oxidrilice. În acest scop autorii lucrării au protejat grupele aminice cu ajutorul dinitrofluorbenzenului, după reacția :



După dinitrofluorurare au tratat lîna cu acid sulfuric și au determinat apoi conținutul de ioni SO_4^{2-} legați. Datele obținute au arătat că între cantitatea de ioni SO_4^{2-} legată de către lîna netratată cu dinitrofluorbenzen și cantitatea de ioni SO_4^{2-} legată de lîna tratată cu acest reactiv, nu există diferențe esențiale. Autorii au urmărit reacția dintre acid sulfuric și lînă, căreia i s-au înlocuit grupele aminice cu grupe hidroxilice. În acest scop au supus lîna unui proces de diazotare, proces prin care grupele $—NH_2$ se substituie cu grupe —OH, după schema :

$$R—NH_2 + HNO_2 \longrightarrow R—OH + H_2O + N_2.$$

Lîna rezultată a fost tratată cu acid sulfuric, în aceleași condiții în care a fost tratată și lîna dinitrofenilată. Rezultatele obținute privind conținutul în anioni SO_4^{2-} este edificator : 10,65% pentru lîna crudă după 10 minute de tratare cu acid sulfuric ; 10,80% pentru lîna dinitrofenilată și 13,30% pentru lîna dezaminată. După o oră de tratare cu acid sulfuric s-a obținut 10,30% ioni SO_4^{2-} pentru lîna crudă ; 9,78% pentru lîna dinitrofenilată și 12,50 pentru lîna dezaminată, deci mai bogată în grupe —OH. Este evidentă concluzia că prin blocarea grupelor aminice, reacția dintre acid sulfuric și lînă nu este influențată aproape deloc și că acidul sulfuric reacționează cu grupele oxidrilice ale cheratinei din lînă. Grupele aminice participă în mică măsura la reacția cu acidul sulfuric [8.4].

Efectul acidului sulfuric asupra lînii a fost urmărit și în prezența sulfatului de sodiu, arătîndu-se că sulfatul are o acțiune de protejare a lînii. O acțiune mai bună de protejare a lînii se realizează folosind o soluție de acid formic și sulfat de sodiu [8.12].

Influența soluțiilor apoase diluate de acid sulfuric asupra lînii s-a urmărit și prin determinări de *p*H, indici de solubilitate în hidroxid de sodiu *N* 10, în uree-bisulfit, în caprolactamă-bisulfit,

precum și prin variația de azot labil [8.14]. Concentrația soluțiilor de acid sulfuric utilizate în tratarea lînii a fost comparabilă cu cea folosită în vopsirea lînii, variind între 0,25—3 g/l, respectiv între 1,25 și 15% față de materialul fibros. Determinările de *p*H arată că acidul sulfuric se leagă mai repede de fibra de lînă în special în prima fază de tratare, în concordanță cu alte cercetări experimentale [8.4].

Solubilitatea în alcalii pune în evidență faptul că factorul concentrație este mai important în tratarea acidă a lînii, decît factorul timp. La aceeași concluzie se ajunge și prin determinări de azot labil, în cazul lînii tratate în mediu acid precum și prin determinarea solubilității acesteia în reactivul uree-bisulfit. Atît determinările de azot labil cît și testurile de solubilitate folosite arată că acțiunea acidului sulfuric diluat asupra lînii este de natură hidrolitică și că în procesele uzuale de vopsire a lînii în mediu de acid sulfuric, nu se produc degradări sensibile ale materialului vopsit [8.14].

Tratarea lînii cu acid sulfuric, modifică uneori și proprietățile tinctoriale ale acesteia. Probabil, acumularea de grupe anionice de către fibra de lînă cauzează o scădere notabilă a vitezei de absorbție a coloranților acizi [8.15]. Într-adevăr prin tratarea țesăturilor de lînă pentru perioade scurte de timp, la 3° și la 21°, cu acid sulfuric concentrat, se conferă țesăturilor o rezervare importantă față de unii coloranți acizi. Încercările experimentale au arătat că la temperatura camerei, acidul sulfuric de concentrație sub 96% nu produce nici o astfel de rezervare, dar acidul de peste 96% produce o rezervare importantă. Tratamentele de scurtă durată cu acid sulfuric de 96% conferă țesăturii și rezistență la contracție prin piuare [8.9]. Rezervarea față de unii coloranți, conferită țesăturilor de lînă prin sulfatare cu acid sulfuric concentrat, este stabilă la fierbere în baia de coloranți cît și la soluții acide sau alcaline. Rezistența fibrei este foarte puțin afectată în aceste condiții de sulfatare [8.16].

Pentru a se găsi condiții mai bune de sulfatare, s-au folosit diferite metode de tratare a lînii cu acidul sulfuric. Sulfatarea în prezența unor solvenți organici ca : acidul acetic, acidul propanoic, alcoolul metilic, alcoolul etilic, alcoolul propilic, acetonă, dioxan, etilen glicol, este mult mai eficientă [8.15]. Rezultate optime s-au obținut prin tratarea lînii cu acid sulfuric de 70% în etanol 30% și adaos de 0,4% de dodecilbenzensulfonat de sodiu. Se lucrează la temperatura camerei, timp de 5—10 minute. În aceste condiții, țesătura își păstrează tușeul moale și nu arată decît

slabe urme de îngălbenire la lumina zilei și o creștere a fluorescenței albe la lumina ultravioletă [8.17].

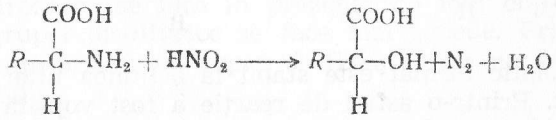
Din studiul acțiunii acidului sulfuric asupra lînii rezultă că legătura cistinică nu este atacată, ceea ce explică rezistența particulară a lînii în mediu acid.

8.3.2. ACȚIUNEA ACIDULUI AZOTIC ȘI AZOTOS

Acidul azotic se folosește ca reactiv de culoare pentru recunoașterea materiilor proteice. Lîna tratată cu acid azotic concentrat la temperatura camerei se colorează în galben ; este reacția xantoproteică. Reacția de culoare se petrece foarte repede. Are loc un proces de nitrare a nucleelor aromatice, în special cele din tirozină și triptofan, formîndu-se derivați nitrici de culoare galbenă. Dacă acțiunea acidului azotic concentrat este de mai lungă durată, lîna se descompune. Procesul de descompunere este favorizat de ridicarea temperaturii [2.20].

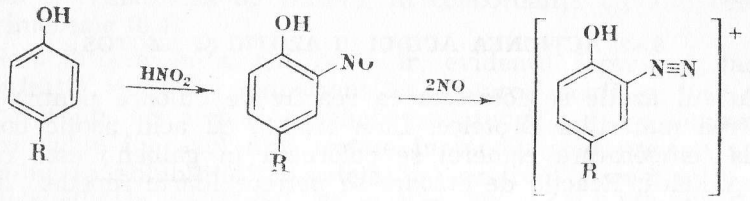
Prin tratarea lînii cu o soluție apoasă de acid azotic de 40%, la temperatura de 0—30°, timp de pînă la 18 h, apare o scădere în conținutul grupelor sulfhidrilice, în disulfură și în tirozină. În aceste condiții are loc însă o creștere a conținutului în grupe aminice libere [8.17]. Această creștere se poate explica prin acțiunea hidrolitică a acidului azotic asupra lînii, similar altor tratamente acide în soluții apoase.

Acidul azotos are o acțiune complexă asupra lînii, prin acțiunile sale de nitrozare, de diazotare și de substituire a grupelor aminice primare cu grupe alcoolice. Încă din anul 1952 Hirsch a arătat că acidul azotos poate reacționa cu lîna, formînd un produs numit nitrosocheratină [8.18]. Prin acțiune de diazotoare și eliminare a azotului molecular, se poate determina cantitativ conținutul în grupe aminice ale lînii. Metoda este fundamentată pe următoarea reacție :

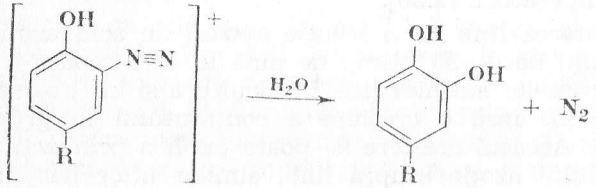


Grupele aminice, fie din poziția α, fie din poziția ε reacționează ușor în prezența acidului azotos ; de asemenea și alte grupe din cheratină sînt ușor atacate, ca de exemplu nucleele de indol, imidazol sau grupele guanidinice, tiolice și cistinice. Acidul azotos

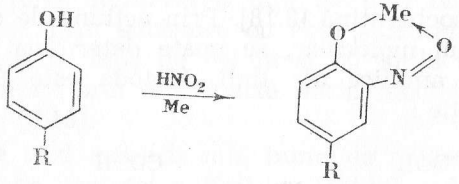
reacționează asupra nucleului aromatic al tirozinei, dînd produși de substituție electrofilă. După Philpot și Small tirozina reacționează cu acidul azotos formînd un derivat nestabil, care se transformă în sare de diazoniu, sub influența oxidului de azot, prezent în soluțiile de acid azotos :



Sarea de diazoniu este sensibilă la acțiunea luminii, încît prin iradiere se transformă într-un difenol (DOPA) :



Dacă nitrozarea se realizează în prezența unor ioni metalici grei, reacția duce la formarea unui complex metalic colorat prin complexarea derivatului nitrozic :



Compusul chelatic format este stabil la acțiunea ulterioară a oxidului de azot. Printr-o astfel de reacție a fost vopsită lîna și mătasea. Folosind ioni de cupru, nichel, cobalt, se obține o gamă întreagă de culori [8.19]. Tirozina din proteine reacționează în același mod ca și tirozina liberă.

În cazul lînii complexul nitro-metalic, format prin nitrozare în prezența sulfatului de nichel, se formează în ortocortexul fibrei.

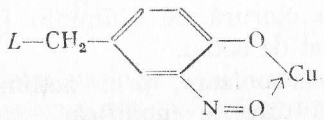
Influența acidului azotos asupra lînii a fost urmărită prin solubilitatea în uree-bisulfit, pierderi în greutate, solubilitatea în alcalii, dozări de tirozină, de azot aminic etc. Rezultatele arată că prin tratarea lînii cu acid azotos apare o pierdere în greutate de aproximativ 3%. Această pierdere variază puțin cu durata tratării. Dacă nitrozarea se face în prezența cuprului, pierderea se compensează parțial prin fixarea metalului de către lînă.

Solubilitatea în alcalii scade cu durata nitrozării, dar în cazul nitrozării în prezență de ioni cuprici crește progresiv cu durata de tratare. Scăderea solubilității prin nitrozare se poate explica prin fenomenul de întărire a legăturilor de hidrogen, prin grupele fenolice ale tirozinei, ca rezultat al substituenților electrofili introduși în nucleele aromatice. În cursul tratării cu sodă, culoarea purpurie a probelor nitrozo-cuprate, virează către verde-oliv, semn al unei modificări a structurii cheratinei în mediu alcalin.

Solubilitatea în uree-bisulfit a lînii nitrozate în absența ionilor cuprici scade cu durata de tratare. Este interesant de subliniat că și în prezența ionilor cuprici, cît și a altor cationi metalici, nitrozarea duce la scăderea solubilității în uree-bisulfit. Este probabil că complexul chelatic ar putea forma legături interlanțuri, relativ stabile față de reactivul uree-bisulfit. Astfel, atomul de metal din complexul chelatic, avînd o valență liberă, poate forma legături covalente sau semipolare cu atomii de azot, oxigen sau sulf.

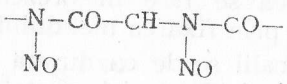
Nitrozarea în absența sărurilor metalice nu provoacă modificări apreciabile ale umflării fibrei. Aceasta constituie o confirmare a faptului că scăderea solubilității determinate de acest tratament este datorat întăririi legăturii interlanțuri care preexistă. Din contră nitrozarea în prezența ionilor cuprici duce la o scădere sensibilă a umflării. Această scădere s-ar putea explica prin apariția legăturilor dintre atomii metalici și resturile de tirozină, care nu erau angajate înainte în interacțiuni prin grupele fenolice [8.19].

Reacția de nitrozare provoacă o distrugere neesențială a cistinei. Dacă nitrozarea se face în prezență de ioni cuprici, probabil distrugerea grupei disulfurice se face mai repede. Prin nitrozarea lînii în prezența ionilor de cupru se fixează cîte un ion de fiecare rest de tirozină :



Din cercetările experimentale se deduce că atomul de cupru poate fi legat și de alți acizi aminici.

Nu este exclus ca prin reacția de nitrozare să aibă loc substituții la gruparea peptidică, cu formarea structurilor de mai jos, ca în cazul poliamidelor 6—6 :



Cercetările efectuate de Leveau [8.20] arată că prin acțiunea acidului azotos asupra lînii, compoziția acesteia este puternic modificată. Cu excepția glicinei și histidinei, toți acizii aminici au fost mai mult sau mai puțin afectați. Aproximativ jumătate din fenilalanina inițială s-a transformat. Dintre acizii aminici polibazici (lizină, arginină, histidină), numai lizina a fost dezaminată în mod notabil. O parte din cistină a fost oxidată la acid cisteic, iar două treimi din cistină este total transformată, probabil prin oxidare. Tirozina este atacată de acidul nitros nu numai prin nitrozare ci și prin dezaminare, formîndu-se acidul *p*-oxifenil-lactic. Un alt derivat al tirozinei care se formează prin acțiunea oxidului azotos este 3,4-dihidroxifenilalanina (DOPA), a cărui apariție este favorizată de acțiunea luminii.

8.4. PROCESUL DE CARBONIZARE

Carbonizarea este o operație de curățire a lînii care urmărește îndepărtarea însoțitorilor de natură vegetală ce însoțesc lîna. Principiul acestei curățiri constă în acțiunea distructivă a acidului sulfuric asupra celulozei. În prezența acidului sulfuric și în mediu acid în general, celuloza se transformă în hidroceluloză, iar aceasta prin încălzire devine friabilă, încît printr-o operație de batere și scuturare se îndepărtează ușor din lînă. Uneori este posibil ca resturile celulozice să fie chiar carbonizate de către acidul sulfuric. Acestui fapt i se datorește și denumirea tehnică de „carbonizare". Cel mai frecvent, carbonizarea se realizează cu ajutorul acidului sulfuric. Se cunosc însă metode de carbonizare și cu acid clorhidric, cu clorură de aluminiu [8.21], cu alte cloruri metalice sau cu bisulfat de sodiu.

În procesul de carbonizare, prin acțiunea acidului sulfuric, apar în fibra de lînă diferite modificări. Necesitatea cunoașterii

acestor modificări și a evitării apariției lor a determinat efectuarea unui număr mare de cercetări, care urmăresc teoria și practica procesului de carbonizare [8.22].

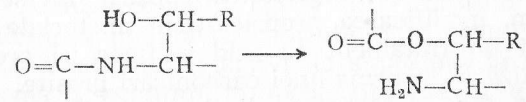
8.4.1. MODIFICĂRI CHIMICE ALE CHERATINEI ÎN OPERAȚIA DE CARBONIZARE

În procesul de carbonizare, concomitent cu distrugerea însoțitorilor de natură celulozică, prin acțiunea acidului sulfuric se produce și degradarea mai mult sau mai puțin inaintată a macromoleculelor de cheratină. Această degradare este rezultatul reacției dintre acidul sulfuric și polielectrolitul proteic fibros, al reacției dintre acidul sulfuric și grupele hidroxilice ale serinei și treoninei, al efectului oxidativ al acidului asupra triptofanului, a influenței mediului acid asupra stabilității legăturilor peptidice și asupra altor legături etc.

Acțiunea chimică a acidului sulfuric asupra unor acizi aminici din cheratină, a fost urmărită pe cale cromatografică și electroforetică [8.23], punîndu-se în evidență formarea esterului sulfuric al serinei și treoninei, precum și a acidului tirozin-monosulfonic. S-a mai găsit prezentă și cistina S-sulfonată. S-a arătat că prin acțiunea acidului sulfuric nu poate să apară acid cisteic.

Urmărindu-se dozarea acidului cisteic din lînurile carbonizate, s-a arătat că proporția în acest acid este aceeași în lînurile corect carbonizate și în lînurile spălate și necarbonizate [8.24]. Nu este exclus, însă, ca acidul cisteic să se formeze în timpul stocării lînii carbonizate și insuficient neutralizate.

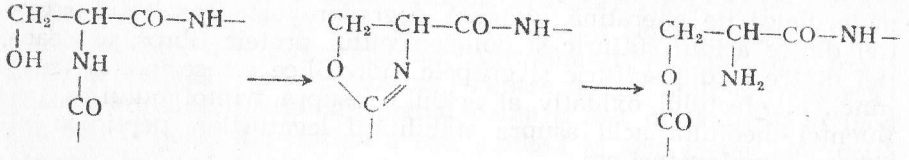
S-a arătat mai sus (vezi 8.3.1) că prin acțiunea acidului sulfuric concentrat asupra lînii se esterifică grupările hidroxilice ale serinei și treoninei. În timpul carbonizării lînii se produce o creștere a conținutului în serină și treonină și o scădere în conținutul acestor acizi aminici după neutralizarea lînii. Această creștere sau scădere se explică printr-o transpoziție intramoleculară, denumită transpoziția *N—O* peptidică, care are loc după următoarea schemă [8.25] :



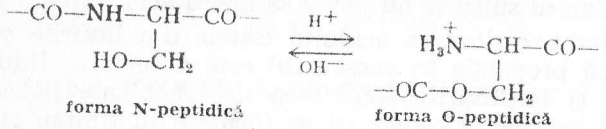
Zahn și Hille au cercetat variația conținutului în serină și treonină în procesul de carbonizare și au găsit că prin neutralizarea lînii carbonizate la *p*H = 8,6 reversibilitatea reacției este de 80% în cazul

serinei și în jur de 70% în cazul treoninei [8.27]. Această transformare *N—O* peptidică s-a constatat mai întîi asupra fibroinei, urmărindu-se influența acidului sulfuric asupra mătasei naturale. Tratînd fibroina cu acid sulfuric de 97,5% timp de trei zile la 21°, 62% din legăturile peptidice implicînd grupele aminice ale serinei au fost trecut în forma *O*-peptidică [8.26]. S-a arătat că în cazul fibroinei numai serina participă la această transformare.

Zahn și Hille au arătat că rearanjarea *N—O* peptidică are loc și în cazul carbonizării lînii. Transpoziția *N—O* peptidică pentru serină se reprezintă după următoarea reacție:



Această reacție începe să se producă odată cu tratarea acidă a lînii în vederea carbonizării și se intensifică prin carbonizare. Prin tratare în mediu alcalin, reacția decurge în sens invers. Ținînd cont de prezența aciditații și bazicității, transpoziția se poate reprezenta astfel [8.29].



forma N-peptidică — forma O-peptidică

Transpoziția *N—O* peptidică a restului de serină și esterificarea grupelor hidroxilice ale serinei și treoninei, sînt cele mai importante reacții între acidul sulfuric și lînă, în procesul de carbonizare [8.28]. Grupa esterică formată cu hidroxilul serinei sau treoninei este stabilă la tratamentele hidrolitice blînde, atît în acizii aminici liberi cît și în cheratina lînii. Dacă procesul de carbonizare este incorect condus, lîna va conține mai multe asemenea grupe, ceea ce nu permite o vopsire normală, de bună egalizare. Derivații sulfonați ai acizilor aminici aromatici nu s-au detectat în lîna greșit carbonizată și neegalitatea vopsirii, nu se poate astfel explica. Oricum, modificarea proprietăților tinctoriale ale lînurilor care au suferit un tratament cu acid sulfuric își are originea în practica carbonizării, în urma unei carbonizări greșite.

Accidentele din carbonizarea lînii se clasifică în două categorii: accidente care pot provoca o rezervare și accidente care conduc la creșterea afinității tinctoriale. Rezultatele practice arată că pentru durate scurte de impregnare cu acid sulfuric la

rece, rezervarea lînii față de coloranți nu este posibilă, decît pentru concentrații foarte ridicate în acid sulfuric, superioare celei corespunzătoare unei densități de 1,53 (50°Bé). Fenomenul rezervării față de coloranți la lîna carbonizată cu acid sulfuric nu poate fi decît accidental [8.30]. Factorul principal în producerea acestor accidente este temperatura, fiind urmată de concentrația acidului. După unii autori afinitatea tinctorială a lînii crește cînd temperatura de carbonizare rămîne joasă și scade cînd această temperatură este de 110°. După alți autori fenomenul de rezervare va fi atenuat lucrînd la temperatura de 120°, în loc de 90°.

8.4.2. OPERAȚIA DE CARBONIZARE

Carbonizarea cu acid sulfuric este metoda cea mai folosită în scopul îndepărtării impurităților vegetale care însoțesc lîna. Utilizarea altor agenți chimici în acest scop, nu se prea semnalează decît foarte rar.

Prima fază al acestui proces tehnologic constă în impregnarea lînii cu o soluție de acid sulfuric. Deoarece acidul atacă lanțurile principale polipeptidice ale cheratinei, o atenție deosebită trebuie acordată concentrației acidului. Se apreciază că aceste soluții pot să conțină între 40 și 60 g acid sulfuric la litru. Se lucrează la temperatura camerei. Durata impregnării este între 10 și 45 minute [8.31].

A doua fază o constituie stoarcerea materialului, ajungîndu-se la un grad de stoarcere de 50%. Înainte de a se trece la ultima fază, „arderea" care se practică la temperaturi de 100—105°, se recomandă o uscare parțială a materialului fibros pentru îndepărtarea apei. Prezența apei în proporție prea ridicată la începutul carbonizării provoacă o pierdere importantă a rezistenței fibrelor [8.8]. Carbonizarea propriu-zisă se realizează în etuve sau dispozitive speciale și durează aproximativ 120 minute. După această etapă lîna se spală, se neutralizează în resturile acide și în final iar se spală cu apă [8.32].

În soluțiile acide pentru carbonizare se adaugă și unii agenți tensio-activi. Adăugarea unui agent activ neionic duce la creșterea randamentului în lînă carbonizată și la protejarea rezistenței fibrei [8.33]. Totodată agenți activi de suprafață favorizează repartizarea uniformă a acidului în masa fibroasă și ajută îmbibarea părților celulozice. Este necesar ca aceste substanțe adăugate să fie stabile în mediu acid. Prezența agenților activi de suprafață nu influențează cantitatea de acid reținută de lînă.

S-a pus în evidență că aproape întreaga cantitate de acid este reținută de lînă și de însoțitorii ei în primele 10—20 minute de tratare.

Prezența agenților activi de suprafață în soluțiile acide nu influențează în mare măsură cantitatea de acid sulfuric reținută de către lînă [8.34].

Legarea acidului sulfuric de către lînă în procesul de carbonizare s-a urmărit și pe cale radioactivă, folosind acid sulfuric marcat cu S^{35} [8.3]. Rezultatele confirmă și pe această cale că după efectuarea operației de carbonizare, acidul sulfuric reținut de fibra de lînă, se găsește numai în parte legat covalent de cheratină, după mecanismul formării esterilor sulfurici. O altă parte se găsește legat electrovalent sau se găsește numai în apa de umflare și se poate îndepărta prin spălare cu o soluție de carbonat de sodiu. În practica procesului de carbonizare, temperatura mai ridicată favorizează legarea unei cantități mai mari de acid sulfuric de către lînă [8.35].

Este obligatorie înlăturarea urmelor de acid rămase în lînă după procesul de carbonizare. Cercetările au arătat că în cazul lînurilor carbonizate și stocate fără a fi neutralizate, transpoziția *N-O* peptidică continuă. Dacă urmele de acid reținute de lînă sînt foarte mici, aceasta nu suferă alterări prin stocare [8.36].

În scopul îndepărtării acidului reținut de lînă după carbonizare, se folosește practic o soluție de carbonat de sodiu sau alte substanțe bazice. Această operație face parte din procesul complet al carbonizării și este de mare importanță. Unele cercetări au arătat că pentru o mai bună neutralizare a lînii carbonizate se indică creșterea duratei de ședere a lînii în băile de neutralizare cu amoniac, cînd se poate ridica puțin și temperatura băii [8.37].

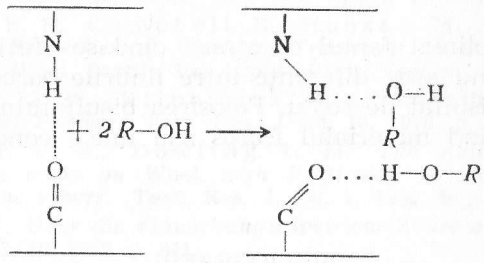
Cercetări laborioase întreprinse de Knott și Zahn au arătat că prezența alcoolilor și a detergenților în soluțiile de sodă favorizează îndepărtarea acidului din lîna carbonizată. Astfel, introducerea lînii în alcool izopropilic ușurează mult neutralizarea cu soluții apoase de sodă, iar gradul de alb al lînii este ameliorat [8.38].

Ameliorarea neutralizării lînii carbonizate în prezența alcoolilor se explică făcînd apel la interacțiunile hidrofobe care se manifestă în cazul proteinelor. Prin interacțiuni hidrofobe se înțelege tendința grupelor nepolare ale proteinelor de a adera una la alta în mediu apos. Prezența moleculelor cu părți nepolare, care pot pătrunde printre lanțurile polipeptidice ale cheratinei, provoacă destrămarea regiunilor hidrofobe. Cercetările au pus în evidență acțiunea favorabilă a lungimii lanțului de carboni din

alcooli, cetone și detergenți asupra îndepărtării aciditații din lînurile carbonizate. Acest rezultat este în favoarea existenței interacțiunilor hidrofobe în lînă. De exemplu, în cazul folosirii metanolului neutralizarea este mai puțin eficace, în timp ce folosirea *n*-propanolului și a *n*-butanolului determină o neutralizare mai bună.

Deoarece în moleculele ultimilor doi alcooli partea hidrofobă conține trei, respectiv patru atomi de carbon, se concepe că interacțiunea lor cu lanțurile laterale nepolare ale cheratinei provoacă ușor dezorganizarea regiunilor hidrofobe. Această dezorganizare contribuie mult la desfășurarea reacției de neutralizare a acidului de către carbonat.

Pare totuși că acțiunea diferiților alcooli asupra ușurinței neutralizării nu poate să se explice numai plecînd de la interacțiunile hidrofobe, ci trebuie să se țină seama și de alți factori. Unul dintre acești factori ar fi formarea legăturilor de hidrogen între molecula alcoolului și unele grupe ale lanțului polipeptidic. Se consideră că aceste interacțiuni de hidrogen s-ar forma după schema [8.39]:



Interacțiunile de hidrogen ale cheratinei cu alcoolii, care se stabilesc mai degrabă decît cu moleculele de apă, odată că grupele hidrocarbonate ale alcoolului trebuie de asemenea să joace un anumit rol. Unele lanțuri laterale nepolare din cheratină ar putea prezenta interacțiuni cu moleculele de alcool. Alcoolii, astfel, ar favoriza o mai bună solvatare a lanțurilor laterale, ceea ce ar permite cheratinei să adopte o configurație mai puțin compactă. Și în acest caz neutralizarea acidului este favorizată.

Desigur că folosirea în cantități industriale a unor alcooli în operația de neutralizare a lînii carbonizate, este legată de rezolvarea unor probleme tehnice și mai ales este limitată de prețul de cost.

După carbonizare, cînd lîna are un *p*H scăzut și deci un conținut ridicat în acid, se produce scindarea lanțurilor polipeptidice. Această degradare se manifestă prin creșterea solubilității în alcalii și scăderea rezistenței fibrei în timpul stocării lînii. Este indicat ca operația de neutralizare să fie condusă cu prudență, iar *p*H-ul final al lanțului de lînă să fie cel puțin cinci [8.40].

Unele cercetări scot în evidență faptul că în loc de acid sulfuric, operația de carbonizare a resturilor vegetale poate fi realizată și cu bisulfatul de sodiu. Înlocuirea acidului sulfuric cu bisulfat de sodiu prezintă chiar unele avantaje, care privesc modificările chimice ale lînii [8.41]. Astfel în prezența bisulfatului, hidroliza proteinelor este mai puțin accentuată, ca urmare a scăderii concentrației ionilor de hidrogen și deci a scindării legăturilor peptidice. Solubilitatea în alcalii a unei lîni carbonizate cu bisulfat de sodiu este mult mai mică, decît în cazul folosirii acidului sulfuric. De asemenea reacția de esterificare a funcțiilor alcoolice libere în cazul folosirii bisulfatului, în mod practic nu are loc. Aceasta duce la atenuarea insuficiențelor care apar la vopsire cu coloranți acizi. Egalizarea vopsirii este mai bună, deoarece dispar punctele „rezervate".

Trebuie subliniat faptul că atunci cînd se efectuează o carbonizare corectă, nu apar diferențe între lînurile carbonizate cu acid sulfuric și cu bisulfat de sodiu. Folosirea bisulfatului se recomandă numai atunci cînd materialul fibros sau unele condiții tehnice o reclamă.

BIBLIOGRAFIE

8.1. Overbèke, M. V., Mazingue, G., Desprets, P. *Contribution à l'étude de l'hydrolyse acide de la laine.* Bull. I.T.F., 50, 1954, p. 17.

8.2. Elliott, R. L., Asquith, R. S., Rawson, D. M., Zi

Capitolul IX

ACȚIUNEA AGENȚILOR BAZICI ASUPRA LÎNII

În practica industrială, lîna vine în contact cu medii alcaline în procesele de spălare și de piuare.

Ca material proteic, lîna este foarte sensibilă la prelucrare în medii alcaline. Agenții alcalini pot provoca cheratinei modificări de structură chimică, care se manifestă în primul rînd prin distrugerea punților de hidrogen, a legăturilor tip sare, a unor acizi aminici, iar în cazul cînd lîna este tratată cu soluții mai concentrate în agenți alcalini, pot avea loc și fenomene hidrolitice.

Aceste modificări structurale duc la micșorarea rezistenței, a posibilităților de prelucrare și de folosire a lînii. Prin urmare problema tratării lînii cu agenții alcalini prezintă un interes teoretic și practic deosebit, ceea ce explică apariția unui număr mare de lucrări, care se ocupă cu cercetarea acestor aspecte.

Modificările chimice și alterările care se petrec în timpul tratamentelor alcaline se urmăresc cu ajutorul reactivilor de solubilizare a lînii, precum și cu ajutorul altor metode [9.1]. De importanță majoră sînt însă solubilitatea în acid clorhidric 4 *N*, în ureebisulfit și în caprolactamă bisulfit [4.35].

9.1. SCHIMBĂRI FIZICO-MECANICE

Prima modificare ce se produce prin introducerea lînii într-o soluție alcalină constă în umflarea fibrei. Umflarea este o proprietate generală a fibrei de lînă, ea avînd loc atît în apă curată, cît și în soluțiile unor substanțe organice și în soluțiile de electroliți.

Fibra de lînă introdusă într-o soluție amoniacală de hidroxid de potasiu, formează umflături caracteristice la suprafața ei. Acestea apar după aproximativ 20 minute de tratare. În cazul cînd fibra a suferit un atac acid sau alcalin, umflăturile apar diferențiat. Pe această proprietate se bazează utilizarea soluției amoniacale de hidroxid de potasiu ca reactiv de cercetare a degradării lînii [4.16]. Dacă fibra de lînă se introduce în soluție amoniacală de hidroxid de potasiu la 40°, ea se umflă în 2—3 minute. Soluția de hidroxid de potasiu în amoniac concentrat este cunoscută sub numele de reactivul K.M.V. (vezi 4.3.1)

Tratarea lînii cu agenți alcalini schimbă proprietățile mecanice ale fibrei. Astfel, după 30 minute de tratare a fibrei de lînă într-o soluție de sodă, forța necesară întinderii scade mult. De asemenea, contracția în soluție de bromură de litiu și bisulfit de sodiu este mai mică [9.2]. Scăderea contracției fibrei se poate explica prin formarea legăturilor tioeterice în mediu alcalin, legături care nu se mai desfac atît de ușor ca puntea cistinică și deci catenele polipeptidice sînt menținute în poziția lor, fiind împiedicată ondularea.

Influența soluției de carbonat de sodiu asupra proprietăților mecanice ale fibrei de lînă a fost urmărită de Satlow [3.5]. El a tratat lîna cu o soluție de carbonat de sodiu 0,1 *N*, la temperatura de 45°, timp de 30 și 60 minute. În lucru a luat două categorii de lînă : una cu solubilitatea mare în reactivul uree-bisulfit (47,4%), iar alta cu solubilitatea mică în acest reactiv (13,7%). După tratare, a trasat curbele forță-alungire pentru proba de lînă martor și pentru probele tratate cu soluția de carbonat. Curbele înregistrate pentru lîna cu solubilitatea ridicată în uree-bisulfit se prezintă în figura 35, iar cele pentru lîna cu solubilitatea joasă, în figura 36.

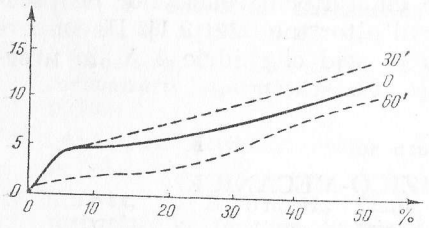


Fig. 35. Curbe forță — alungire, pentru lîna cu solubilitate ridicată în uree-bisulfit.

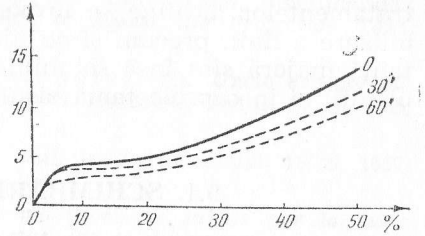


Fig. 36. Curbe forță — alungire pentru lîna cu solubilitate joasă în uree-bisulfit.

În figurile 35 și 36 în abscisă este reprezentată întinderea în procente, iar în ordonată se redă forța în daN/mm². Se observă din figura 35 că în cazul lînii tratată timp de 30 minute, în condiții alcaline blînde [9.6], forța necesară întinderii fibrei este ceva mai mare, în comparație cu proba martor. Ținînd cont că această probă de lînă are solubilitatea în uree-bisulfit mare, deci are un grad mic de reticulare, rezultă că prin tratare alcalină blîndă a avut loc un fenomen de întărire a fibrei, respectiv de creștere a gradului de reticulare. Dacă însă timpul de tratare se prelungește (cazul curbei obținută pentru lîna tratată 60 minute), apare o scădere a forței

necesară întinderii ; în acest caz de tratare mai prelungită, apar și acțiunile negative ale agentului alcalin, prin factorul timp.

În cazul lînii cu solubilitate mică în uree-bisulfit, deci cu un grad sporit de reticulare, atît curba obținută pentru proba tratată 30 minute, cît și cea obținută pentru proba tratată 60 minute, se găsesc amplasate sub curba obținută pentru proba martor. Tratarea alcalină în acest caz nu contribuie la consolidarea fibrei, ci dimpotrivă fibra este ceva mai slăbită. Se poate trage concluzia că spălarea lînii în mediu ușor alcalin, nu este periculoasă, dacă se respectă parametrii tehnologici. Dacă lîna a stat sub influența alcaliilor sau a propriului suint un timp mai îndelungat și posedă o solubilitate în uree-bisulfit joasă, prin tratare alcalină chiar blîndă, suferă fenomene de deteriorare.

Prin tratarea lînii cu carbonat de sodiu, scade rezistența la rupere a fibrei. Această scădere este proporțională cu concentrația în carbonat, cu timpul de tratare și cu temperatura de lucru ; factorul temperatură are însă cea mai mare influență [9.7].

O comportare deosebit de interesantă manifestă fibra de lînă în amoniac lichid. S-a pus în evidență faptul că în amoniac lichid fibrele fine sînt mult mai afectate decît fibrele grosiere [9.4].

Pentru a urmări modificările produse de amoniac, probe de lînă uscată au fost tratate cu amoniac lichid la —33°, variindu-se timpul de tratare între 1 și 60 minute. După acest tratament s-a măsurat contracția în lungime a fibrelor și frecvența încrețiturilor pe o singură fibră. Schimbarea frecvenței ondulării fibrelor este reflectată în schimbările rezistenței la compresie a ansamblului de fibre. Rezistența la compresie se definește prin forța în Kg dezvoltată la punctul de compresie maximă pentru o treime din ciclul compresie-revenire, la o densitate a lînii de 127,5 daN/m³. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 5.

Din tabelul 5 se poate vedea că diametrul mediu al fibrei crește cu aproximativ 1,5 μ m în primele 5 minute de tratare și numai cu 1,0 μ m după încă 45 minute de tratare în amoniac. Determinările de lungime ale fibrelor arată o contracție medie de 13,3%. Se observă din tabel că fibra se contractă mai mult în primele trei minute, urmînd apoi o contracție mai înceată cu creșterea timpului de tratare. Din datele tabelului 5 mai rezultă că volumul fibrei rămîne practic neschimbat. Frecvența ondulării fibrei este mai mult decît dublă, ceea ce face ca rezistența la compresie să fie de peste 3 ori mai mare. Aceste caracteristici cresc cel mai mult de asemenea în primele 5 minute de tratare [9.4].

Tabelul 9.5

Variația unor caracteristici ale fibrei de lînă tratată cu amoniac lichid

Timp de tratare (min)	Diametrul mediu (μm)	Lungimea medie (cm)	Contracția %	Frecvența încreșirii (nr. de încrețituri) (cm)	Rezistența la compresie (daN)
Fibra netratată	25,0	7,61	—	3,40	1,90
1	25,3	6,91	37,8	6,00	5,85
3	26,5	6,98	43,2	7,00	5,50
5	26,5	6,31	44,8	6,25	5,58
10	26,7	7,01	45,0	8,15	5,87
30	26,6	6,37	45,5	7,08	6,04
45	27,3	6,27	47,0	8,60	6,15
60	27,7	6,35	47,5	7,40	6,45

Din cercetarea proprietăților mecanice, rezultă că forța necesară întinderii fibrei scade cu timpul de tratare. Această schimbare apare mai repede în primele 10 minute de tratare, apoi se produce mai încet. Gradul de desfacere a regiunilor ondulate crește de asemenea cu creșterea timpului de imersie a fibrei în amoniac.

Cercetările experimentale au arătat că fenomenul de contracție a fibrei crește cu scăderea diametrului fibrelor. Totodată diametrul crește cu 3% pentru fibrele grosiere și cu 6% pentru fibrele fine.

Ținînd cont de modificările fizico-mecanice care apar, se poate aprecia că în primele 5 minute de tratare în amoniac are loc un fenomen de consolidare a fibrei, pe măsură ce amoniacul se evaporă. Faptul că fibrele cu diametrul mic se contractă mai mult, duce la interpretarea că ele au o structură morfologică predominant bilaterală, în timp ce fibrele grosiere au o structură corticală mai neomogenă și sînt mai puțin afectate de amoniac. Frecvența încrețiturilor este mai ridicată pentru fibrele cu structură bilaterală.

Prin tratarea fibrelor de lînă în amoniac lichid se observă și schimbarea suprafeței fibrei [9.5]. Aceste schimbări au fost urmărite cu ajutorul microscopului electronic și se redau prin figurile 37 și 38.

Figura 37 reprezintă suprafața fibrei intacte, iar figura 38 reprezintă suprafața fibrei tratată în amoniac și supracontractată

cu 14,3%. Se observă că celulele cuticulare conțin încrețituri în direcția transversală, aproximativ perpendiculare pe direcția axului fibrei. Probabil stratul cuticular este stabil la amoniac și este

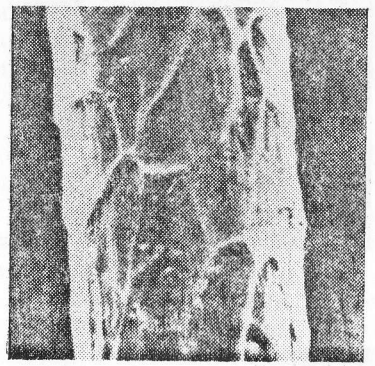


Fig. 37. Suprafața fibrei netratată.

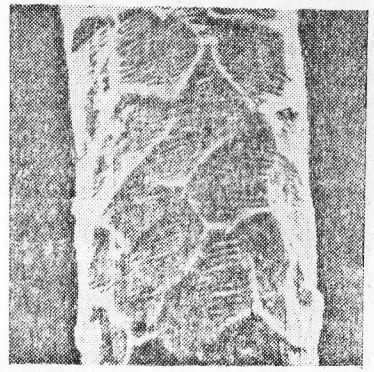


Fig. 38. Suprafața fibrei tratată cu amoniac.

forțat să formeze ondulații și încrețituri pe măsură ce cortexul se contractă. Dacă fibra de lînă crudă, după tratare cu amoniac este introdusă în apă caldă, nu arată nici o modificare a cuticulei. Revenirea la forma inițială a stratului exterior este în concordanță cu reversibilitatea dimensională și cristalografică observată.

Dacă însă fibra de lînă este tratată cu un agent reducător și apoi imersată în amoniac apare o supracontracție de 37,9%. Suprafața fibrei tratată cu un agent de reducere, așa cum arată figura 39, nu este modificată (este asemănătoare cu cea din figura 37). După tratarea cu amoniac însă apar încrețituri foarte evidente și pronunțate ale cuticulei (figura 40). Aceasta dovedește că cortexul fibrei a fost mult mai atacat.

Prin tratarea cu apă a fibrei reduse și imersată în amoniac, apare o modificare puternică și permanentă a suprafeței fibrei (fig. 41), deși contracția revine puțin (rămîne însă o supracontracție de 23%). Cuticula conține îndoituri transversale foarte proeminente și este încrețită în jurul circumferinței sale, încît are aparența unei coloane. Această modificare a suprafeței apare probabil din deformarea plastică a cuticulei, ca un rezultat al umflării și contracției radiale în timpul tratamentelor. Tușeul fibrei este puternic modificat după tratarea cu amoniac lichid [9.5].

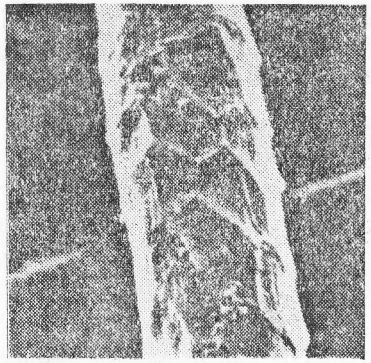


Fig. 39. Suprafața fibrei tratată cu agent de reducere.

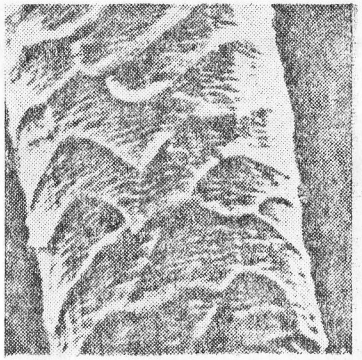


Fig. 40. Suprafața fibrei redusă și tratată cu amoniac.

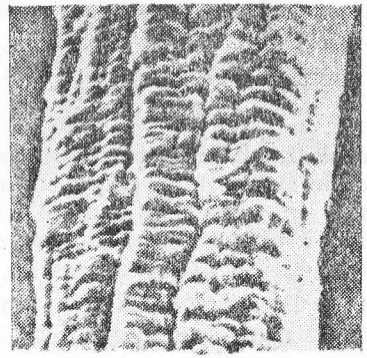


Fig. 41. Suprafața fibrei redusă, tratată cu apă și imersată în amoniac.

9.2. ÎNGĂLBENIREA LÎNII TRATATĂ ÎN MEDIU ALCALIN

O modificare importantă a lînii care apare la tratarea alcalină este îngălbenirea. Și în acest caz de apariție a coloratiei galbene, procesul este complex și în insuficientă măsură lămurit.

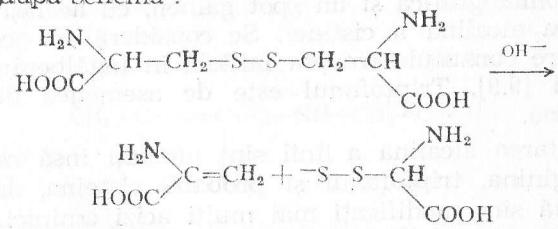
Multe cercetări susțin că procesul de îngălbenire alcalină este corelat, ca și în cazul îngălbenirii termice sau în prezența razelor ultraviolete, de scindarea legăturii —S—S— și scăderea conținutului în cistină. Descompunerea cistinei poate fi cauza majoră

a apariției culorii pentru proteinele care conțin cistină, dar îngălbenirea fibroinei sau a caseinei nu se poate explica implicînd cistina. S-a propus de către Mersereau și Rainard încă din anul 1951 că acizii aminici cu nuclee aromatice și heterociclice pot interveni în procesul de îngălbenire a lînii, deoarece din tirozină poate să apară structura orto-chinoidică. Nu s-a prezentat însă un mecanism chimic, precis, care să susțină participarea acestor acizi aminici la procesul de îngălbenire.

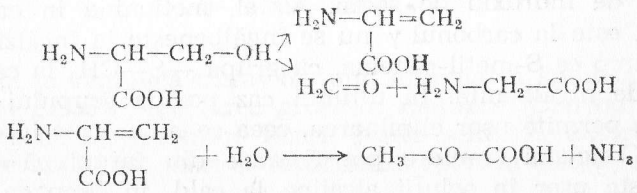
Meybeck a presupus că îngălbenirea lînii degradată cu halogeniți și hipohalogeniți se datorește formării unor peptide rezultate din oxidarea resturilor de dehidroalanină [9.8]. Formarea dehidroallaninei din cistină, serină și treonină, a fost propusă de către Norton și Nicholls ca treaptă inițială în îngălbenirea alcalină a lînii.

Pentru a se aduce unele precizări în apariția acestei colorații galbene, s-au dizolvat într-o soluție de hidroxid de sodiu 0,1 *N* diferiți acizi aminici și s-au încălzit timp de 30 minute la 90°. Dintre acizii aminici studiați numai cistina, cisteina, serina, treonina și triptofanul au format soluții galbene [9.9].

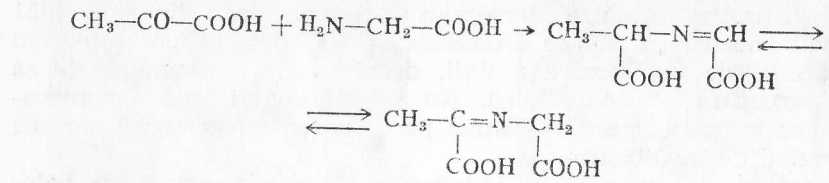
Printre produsele de degradare alcalină a cistinei s-au identificat cromatografic cisteina, lantionina, acidul cistein-sulfinic și acidul cisteic. În afară de produșii de oxidare (acizii cistein-sulfinic și cisteic), derivații indicați pot fi formați printr-o reacție de β-eliminare, după schema :



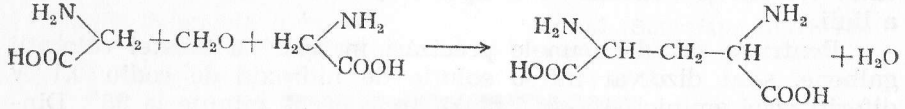
În cazul tratării alcaline a serinei, printr-o reacție de β-eliminare se poate forma de asemenea dehidro-alanina și prin alte reacții pot să apară : acidul piruvic, glicina, aldehida formică etc., după schema :



Acidul piruvic cu glicina se pot condensa după schema :



Aldehida formică se poate condensa cu două molecule de glicină formînd acidul α, α′-diaminoglutaric :



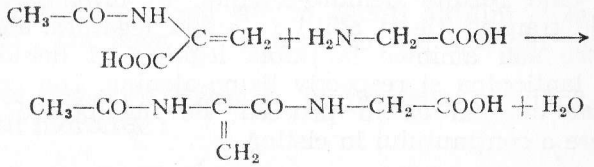
O serie similară de reacţii a fost propusă pentru a explica formarea glicinei, a acidului α-amino-butiric şi a acidului α, α′-diaminoglutaric în timpul degradării alcaline a treoninei. Şi aceste reacţii încep printr-un proces de β-eliminare pentru a se forma acidul α-amino-acrilic, după cum s-a observat şi în cazul cistinei. Afară de aceasta, degradarea alcalină a serinei şi treoninei a dat la analiza cromatografică şi un spot galben, cu acelaşi *Rf* observat şi în tratarea alcalină a cistinei. Se consideră că această reacţie de β eliminare constituie treapta iniţială în îngălbenirea celor trei acizi aminici [9.9]. Triptofanul este de asemenea degradat prin tratare alcalină.

Prin tratarea alcalină a lînii sînt afectaţi însă numai cistina, treonina, arginina, triptofanul şi probabil cisteina, deşi prin tratarea separată sînt modificaţi mai mulţi acizi aminici.

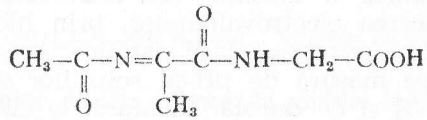
Au fost aduse o serie de argumente experimentale care susţin că în procesul de îngălbenire alcalină a lînii, primul stadiu îl constituie reacţia de β-eliminare. În acest scop mai mulţi acizi aminici au fost încălziţi timp de 30 minute la temperatura de 90° în soluţie 0,1 *N* de hidroxid de sodiu. Astfel, metionina în care grupa —S—CH_3, este la carbonul γ nu se îngălbeneşte la încălzire cu alcalii, în timp ce S-metil-cisteina, cu grupa —S—CH_3 la carbonul β este repede îngălbenită. În ultimul caz poziţia grupului electrofil —S—CH_3, permite uşor eliminarea, ceea ce nu are loc în cazul metioninei. Concluzii similare pot fi trase din faptul că cistina se îngălbeneşte uşor în soluţii alcaline la cald, în timp ce homocisteina nu dă această culoare. De asemenea serina se îngălbeneşte în soluţii alcaline la cald, în timp ce α-metil-serina nu manifestă această tendinţă. Se poate constata fără dificultate că în cazul acestor acizi aminici la care reacţia de eliminare este oprită, îngălbenirea în mediu alcalin nu are loc.

Determinări experimentale au pus în evidenţă faptul că prezenţa grupelor aminice şi carboxilice este necesară pentru îngălbenirea acizilor aminici.

Cercetări efectuate cu derivaţi de acid amino-acrilic şi glicină au pus în evidenţă apariţia coloraţiei galbene, prin încălzire în mediu alcalin. S-a găsit că prin prelungirea încălzirii se intensifică procesul de îngălbenire, scade conţinutul în grupe aminice şi în mod echivalent scade şi conţinutul în grupe carboxilice. Se deduce că are loc o condensare cu formare de legături peptidice :



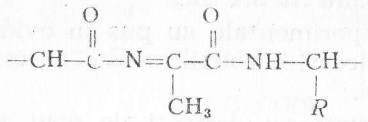
În urma unei schimbări tautomere, produsul poate fi scris sub forma :



Se ştie însă că structurile nesaturate cu schelet de duble legături conjugate, de forma :

pot absorbi în regiunea ultravioletului apropiat a spectrului şi apar colorate în galben. Înlocuirea grupelor metinice (CH) cu azot, care are o pereche de electroni liberi, poate schimba absorbţia către lungimi de undă mai mari şi favorizează apariţia coloraţiei galbene.

Rearanjarea resturilor de dehidro-alanină, rezultate prin acțiunea alcaliilor asupra proteinelor, cu formarea structurii cromofore :



poate fi o explicație pentru îngălbenirea alcalină a lînii.

Confirmarea acestui mecanism de reacție prin izolarea și identificarea unui astfel de component, este extrem de dificilă. Se poate însă susține că în procesul de îngălbenire alcalină a lînii are loc mai întîi o reacție de β-eliminare, implicînd cistina, cisteina, serina și treonina, cînd rezultă dehidro-alanină. În următoarea fază au loc reacții de transpoziție și adiții la dubla legătură. Pot adiționa grupele tiolice sau aminice la dubla legătură a dehidroalaninei, formîndu-se lantionina și respectiv lizino-alanina. Din cele prezentate, se poate accepta că în procesul de îngălbenire are loc o ușoară scădere a conținutului în cistină.

9.3. MODIFICĂRI CHIMICE

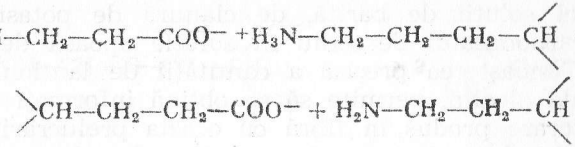
Acțiunea chimică a alcaliilor se manifestă asupra lînii în special prin desfacerea electrovalențelor, prin hidroliza legăturilor peptidice și prin transformarea punții cistinice. Aceste modificări sînt influențate în mare măsură de *p*H-ul soluțiilor de tratare a lînii, de temperatură [4.3] și de durată. În afară de cistină, prin tratare alcalină sînt afectați și alți acizi aminici ca : arginina, histidina și serina.

Soluțiile alcaline ca cele de carbonat de sodiu *N*/10 și de hidroxid de sodiu *N*/10 sînt utilizate ca reactivi de solubilizare a lînii (vezi 4.3.1). Prin testul de solubilitate în alcalii se pun în evidență degradările suferite de lînă în medii acide sau oxidante. Solubilitatea lînii în alcalii crește dacă se distrug în prealabil legăturile peptidice sau cistinice. Scăderea solubilității în alcalii are loc atunci cînd în cheratină se formează noi legături transversale covalente, iar legăturile peptidice nu sînt atacate. Prezența unei cantități de lantionină formată pe seama cistinei este cauza unei solubilități alcaline joase. S-a pus în evidență că părțile proteice solubilizabile în mediu alcalin sînt sărace în sulf.

Interacțiunea alcaliilor cu cheratina lînii prezintă aspecte teoretice deosebit de importante, care au fost generalizate cu ajutorul teoriei echilibrului de membrană Donnan [9.10].

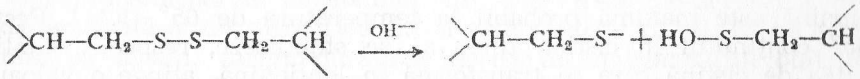
9.3.1. REACȚII ALE CHERATINEI ÎN MEDIU ALCALIN

Prima acțiune chimică a substanțelor alcaline asupra cheratinei constă în desfacerea legăturilor transversale tip sare, după schema:



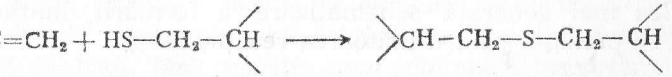
În mediu alcalin și la cald sînt atacați acizii aminici cu sulf, iar la concentrații mai ridicate în agenți alcalini și la temperaturi de peste 70°, pot avea loc și eliminări de sulf din macromolecula cheratinei.

Desfacerea legăturii cistinice, în prezența alcaliilor, poate avea loc mai întîi hidrolitic :



Acidul sulfenic rezultat este nestabil în mediu alcalin și se descompune formînd acid α-amino-acrilic:

Prin adiția grupelor tiolice libere la dubla legătură se formează punți tioeterice, interlanțuri :



Punerea în evidență a formării punților tioeterice în macromolecula cheratinei tratată alcalin, se face cu ajutorul testului de solubilitate în reactivul uree-bisulfit și în reactivul caprolactamă-bisulfit.

Numeroși cercetători au găsit că cu cît o probă de lînă este mai degradată în mediu alcalin, cu atît este mai puțin solubilă în reactivul uree-bisulfit. Less și Elsworth explicau micșorarea solubilității în uree-bisulfit a lînii tratată în mediu alcalin, prin transformarea unei părți din legăturile cistinice ale cheratinei

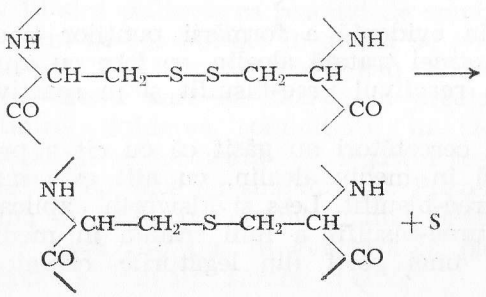
în legături lantioninice. Aceste legături sînt stabile la acțiunea reducătoare a bisulfitului și astfel împiedică desprinderea de polipeptide ce ar putea trece în soluția de uree.

Legăturile lantioninice se formează prin tratarea lînii în mediu alcalin sau prin degradarea termică a lînii în mediu anhidru. Lantionina se mai poate forma prin acțiunea amoniacului concentrat asupra lînii la temperatura camerei în timp foarte lung, prin acțiunea unei soluții tampon de borat cu $pH = 8{,}2$ la 100°, prin acțiunea unei soluții de baritǎ, de cianurǎ de potasiu sau prin acțiunea bicarbonatului de sodiu în soluție apoasă de acetonă la 65° [4.41]. Cunoașterea precisă a cantității de lantionină formată în lîna tratată alcalin, permite să se obțină informați asupra gradului de alterare produs în fibră cu ocazia prelucrării respective [9.12]. Dozările electroforetice și cromatografice de lantionină, dau rezultate foarte bune [9.29].

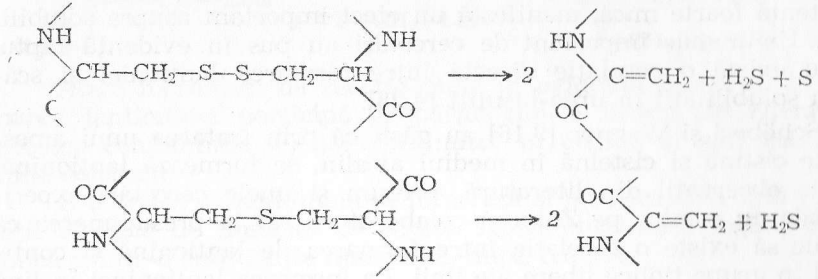
Studiul critic a transformării cistinei în lantionină în soluții alcaline și la diferite temperaturi, arată că cistina prezentă poate fi separată în „cistina transformabilă" și „cistină netransformabilă". Partea transformabilă ar reprezenta în jur de 75% din cantitatea inițială de cistină. Viteza de transformare a cistinei în lantionină este maximă probabil la temperatura de 65° [9.11]. Peste 65° conținutul în cistină tinde să se stabilizeze, respectiv cantitatea de cistină care se transformă în lantionină, atinge o valoare limită. Prezența cistinei transformabilă în lantionină și a cistinei netransformabile, concordă cu ipoteza profesorului Zahn, după care acest acid aminic este încorporat diferit în cheratina lînii.

Alte cercetări au arătat că lantionina formată în mediul alcalin nu este stabilă, ci se distruge datorită chiar atacului alcalin, rezultînd acid aminoacrilic [2.26], evident legat în lanțul polipeptidic.

Cea mai generală schematizare a formării lantioninei din cistină se prezintă prin următoarea reacție :



La un atac alcalin mai sever însă ar putea să se producă descompunerea cistinei și a lantioninei, formîndu-se acid aminoacrilic :



Cercetările efectuate de către Overbèke și colaboratorii [9.13] au confirmat faptul că severitatea tratamentului alcalin necesar transformării cistinei mai puțin reactivă, provoacă distrugerea progresivă a lantioninei deja formată. S-a confirmat astfel ipoteza profesorului Zahn, după care lantionina combinată în polipeptide, este labilă în medii alcaline mai severe.

Transformarea lantioninei în acid α-amino-acrilic a fost demonstrată și de către Decroix și colaboratorii [9.14]. Ei au tratat lîna cu alcalii, variind durata de lucru și au analizat sulful total, lantionina, sulful disulfuric și sulful tiolic. Lucrînd cu o soluție de 5 g/l carbonat de sodiu, la 80°, cu un raport de flotă de 1/70, numai după o tratare de 4 h, lantionina rezultată a fost convertită în acid -amino-acrilic și hidrogen sulfurat.

Explicația după care lantionina s-ar forma exclusiv din cistină prin eliminarea unui atom de sulf, nu s-a dovedit verosimilă pentru toate condițiile posibile de tratare alcalină a lînii. Kessler și Zahn [4.26] au tratat lîna cu o soluție de carbonat de sodiu *N/10* la temperatura de 45° și au găsit că solubilitatea în uree-bisulfit scade de la 49% la 17%, fără apariția unei schimbări importante a conținutului în cistină. În alte cazuri de tratare alcalită a lînii, solubilitatea în uree-bisulfit scade de la 55% la 21%, iar conținutul în lantionină variază puțin [9.15]. Aceste rezultate conduc la concluzia că scăderea solubilității lînii în reactivul uree-bisulfit, nu se poate explica prin conversia cistinei în lantionină. Autorii au interpretat că în timpul atacului alcalin are loc schimbarea poziției legăturii cistinice din intralanț în interlanț, după schema :

$$R\text{—}S\text{—}S\text{—}R' + R''\text{—}S^- \rightleftharpoons R\text{—}S\text{—}S\text{—}R'' + R'\text{—}S^-$$

Prin această reacție, favorizată de ionii $R—S^-$, crește gradul de reticulare a cheratinei și deci solubilitatea se petrece mai dificil. Se cunoaște că, chiar atunci cînd reticulările macromoleculelor au o rezistență foarte mică, manifestă un efect important asupra solubilizării. Un număr important de cercetări au pus în evidență faptul că nu există o corelație directă între formarea lantioniei și scăderea solubilității în uree-bisulfit [4.28].

Schöberl și Wagner [9.16] au găsit că prin tratarea unui amestec de cistină și cisteină în mediul alcalin, se formează lantionină. Aceste observații din literatură, precum și unele cercetări experimentale au condus pe Zahn și colaboratorii săi la presupunerea că trebuie să existe o corelație între formarea de lantionină și conținutul în grupe tiolice libere ale lînii. La formarea lantioninei în lînă tratată în mediu alcalin, contribuie ionii $R—S^-$.

În sprijinul acestor afirmații stau rezultatele obținute de Zahn și colaboratorii [4.28] prin cercetarea lînii crude, a lînii reduse și a lînii tratată cu imida maleică N-etilată. Cînd lîna este redusă cu diferiți reducători ca cianura, sulfitul, bisulfitul sau acidul tioglicolic și apoi este tratată cu carbonat de sodiu, se constată o creștere a conținutului în lantionină. Această creștere se explică prin apariția ionilor $R—S^-$ în lînă redusă, care în mediu alcalin favorizează formarea lantioninei, după reacțiile :

$$R—S—S—CH_2—R + CN^- \rightleftharpoons NCS—CH_2—R + R—S^-$$

$$R—S^- + NCS—CH_2—R \longrightarrow R—S—CH_2—R + SCN^-$$

$$R—S—S—CH_2—R + HSO_3^- \rightleftharpoons R—S^- + HSO_3—S—CH_2—R$$

$$R—S^- + HO_3S—S—CH_2—R \longrightarrow R—S—CH_2—R + HS_2O_3^-$$

$$R—S—S—CH_2—R + {}^-S—CH_2—COOH \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons R—CH_2—S—S—CH_2—COOH + R—S^-$$

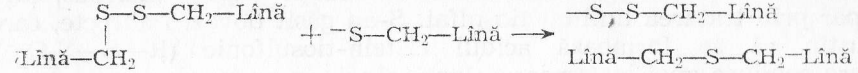
$$R—S^- + R—CH_2—S—S—CH_2—COOH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow R—S—CH_2—R + {}^-S—S—CH_2—COOH$$

În cazul lînii tratată cu imida maleică N-etilată, cînd grupele tiolice se blochează, conținutul în lantionină nu se schimbă prin tratare în mediu alcalin. Și această constatare susține părerea că grupele tiolice joacă un rol important în formarea lantioninei.

În concordanță cu datele din literatură și cu cercetările de laborator, Zahn și colaboratorii [4.28] au interpretat că reacția de formare a lantioninei în lîna tratată într-un mediu slab alcalin are loc printr-un atac direct al cisteinei asupra legăturii cistinice. Se

apreciază că are loc o reacție de substituție nucleofilă de tip SN_2, conform schemei :

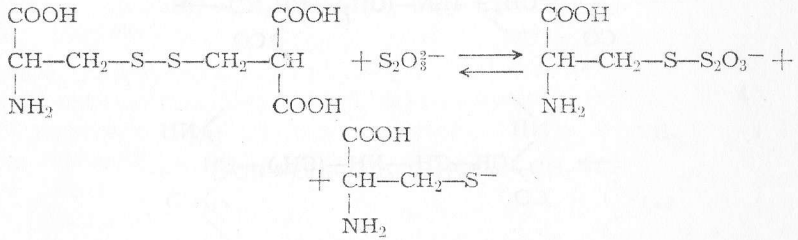


Acest mecanism de reacție pune în evidență faptul că la formarea lantioninei participă grupările tiolice libere ale cheratinei (acestea combinîndu-se), iar conținutul în cistină și sulf total rămîne constant.

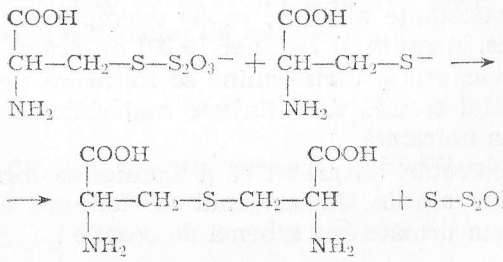
S-a arătat că lantionina se formează și prin tratarea lînii cu soluții alcaline de tiosulfat de sodiu. Tiosulfatul atacă legătura cistinică printr-o substituție nucleofilă, după reacția :

$$R—S—S—X + S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons R—S—S_2O_3^- + X—S^-$$

Dacă $X—S^-$ este un substituent nucleofil mai slab decît tiosulfatul, echilibrul reacției se va deplasa spre dreapta. Tiosulfatul este însă un substituent nucleofil slab și poate fi înlocuit din compușii săi cu anioni de sulfuri bivalente, mercaptide, sulfiți sau cianuri. Rezultă că în următorul mecanism de reacție :



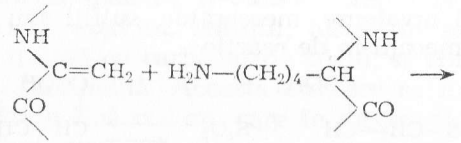
echilibrul trebuie să se deplaseze spre stînga. Dacă însă unul din produșii de reacție este îndepărtat din sistem, reacția poate să se deplaseze spre dreapta. Ca și în cazul altor mecanisme de reacție [9.17] și produșii rezultați din ultima reacție, pot reacționa între ei, formînd lantionină :

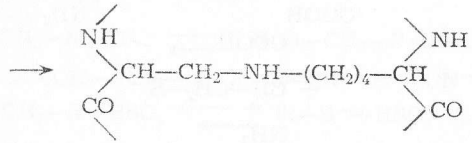


Prin producerea acestei reacţii este favorizat şi mecanismul de scindare a punţii cistinice de către tiosulfat. Cercetările experimentale au confirmat mecanismele de reacţie expuse mai sus, care apar prin tratarea lînii cu tiosulfat. S-au găsit dovezi indirecte, care susţin că se formează acidul cistein-tiosulfonic ($R—S—S_2O_3^-$), care conduce apoi la formarea lantioninei, ca un produs secundar al reacţiei dintre acidul cistein-tiosulfonic şi cisteină. Procentul de cistină transformată în lantionină depinde de condiţiile de lucru.

Cercetările au arătat că în timpul tratării lînii cu alcalii, în afară de lantionină se formează şi lizino-alanina : *N* ε-(2-amino-2-carboxietil)-lizina. Acest acid aminic a fost izolat din hidrolizatele lînii de către Ziegler în anul 1964. Dozarea lizino-alaninei din hidrolizatele lînii se face pe cale electroforetică [9.18].

Lizino-alanina se formează în timpul tratării cu alcalii şi în alte materii proteice, prin adiţia resturilor de lizină la dehidroalanină, după schema :

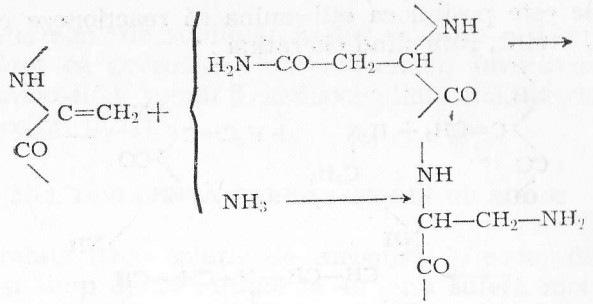


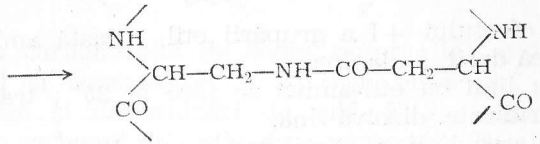


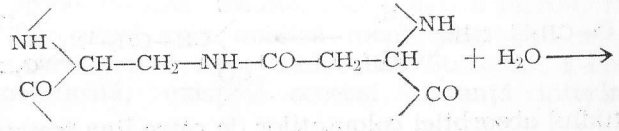
Resturile de dehidroalanină pot deriva din cistină printr-o reacţie de β-eliminare, sau din serină, fosfoserină etc. S-a arătat că lizino-alanina se formează şi în fibroină, prin tratarea acesteia în mediu alcalin [9.19].

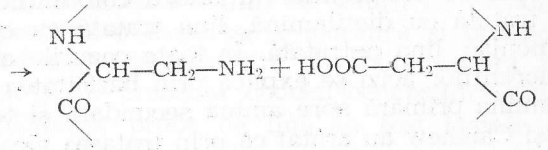
Modificarea chimică a cheratinei lînii se poate face şi prin tratare cu alte substanţe alcaline, ca de exemplu cu amoniac sau cu amine alifatice. Asquith şi Skinner [9.20] au arătat că prin tratarea lînii cu amoniac, etil şi dietil-amină se formează derivaţi de β-alanină. Lîna astfel tratată are afinitate mai ridicată pentru coloranţi acizi decît lîna netratată.

Diferite cercetări au arătat că β-alanina se formează şi în alte proteine tratate alcalin. Mecanismul de formare a β-alaninei este reprezentat prin următoarea schemă de reacţie :



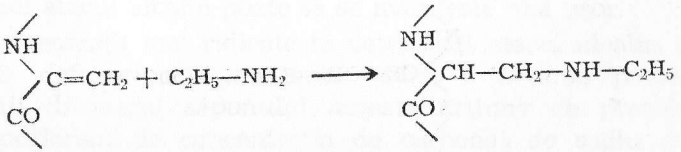




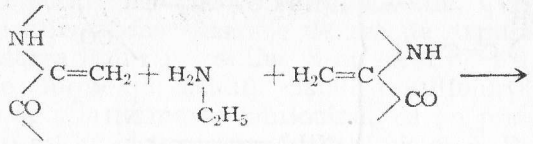


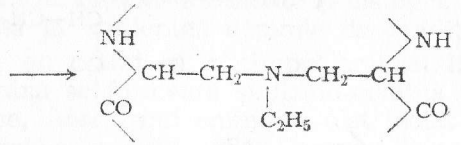
Formarea β-alaninei este influenţată în mare măsură de timp şi de temperatură.

Legarea coloranţilor acizi de lînă tratată cu amoniac sau cu amine alifatice se explică prin introducerea grupărilor bazice în cheratină, conform schemelor de mai jos :



Teoretic este posibil ca etil-amina să reacționeze cu două resturi de acid acrilic, reticulînd cheratina :

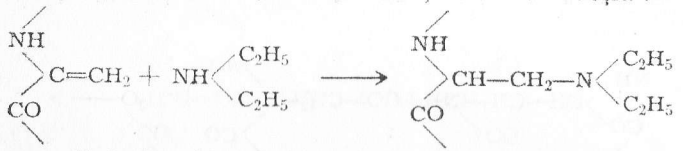




Datorită efectului +I a grupării etil, această amină secundară este mai bazică decît β-alanina.

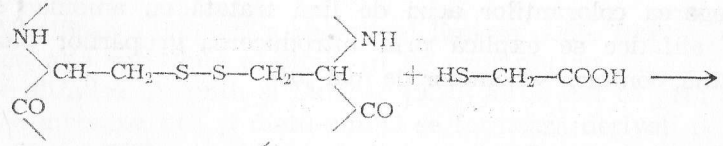
Tratarea lînii cu etil-amină se face la 25° ; tratarea la temperaturi mai ridicate, dizolvă lîna.

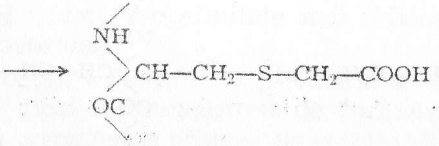
Prin tratarea lînii cu dietil-amină, are loc reacția :



Din studiul absorbției coloranților de către lîna tratată, se trage concluzia că ordinea preferențială a fixării coloranților este următoarea : lîna tratată cu dietilamină, lîna tratată cu etilamină, lîna tratată cu amoniac, lîna netratată. În toate cazurile absorbția diferențiată a coloranților acizi se explică prin bazicitatea diferită, care scade de la amina primară spre amina secundară și terțiară.

Asquith și Carthew au arătat că prin tratarea alcalină a lînii în prezența acidului tioglicolic, resturile de acid acrilic formate reacționează cu acidul tioglicolic, după o reacție de adiție nucleofilă. Este posibil ca acidul tioglicolic să reacționeze direct asupra punții cistinice [9.21], formîndu-se S-carboxi-metil-cisteina :





Este interesant de subliniat faptul că Miro și Garcia-Dominguez au arătat că prezența β-aminoalaninei, favorizează apariția unui nou amino-acid, numit β-aminoalanilalanină, produs detectabil după hidroliză [9.21].

9.3.2. INFLUENȚA CARBONATULUI DE SODIU

Lîna tratată cu o soluție de carbonat de sodiu de 1 g/l, cu *p*H = 10,6 și timp de 30 minute la 40°, nu suferă nici o alterare Alterarea în astfel de condiții începe la 60° și devine importantă la 80°.

Influența carbonatului de sodiu asupra lînii a fost urmărită de către Elöd și colaboratorii [9.3] prin observații microscopice, roentgenografice și determinări de sulf. Ei au cercetat acțiunea unei soluții de carbonat de sodiu de aproximativ 2%. După fierbere de 60 minute într-un raport de flotă de 1/70, s-a transformat 86% din cistina probei de lînă tratată. Fibra, deși a pierdut foarte mult din rezistență, totuși prin analiza roentgenografică s-a constatat menținerea caracterului macromolecular. Structura α-cheratinei a rămas nemodificată, existînd aceeași distanță interlanțuri de 9,8 Å.

Tratarea concomitentă a lînii cu soluții de carbonat de sodiu și detergenți prezintă o importanță teoretică și practică deosebită. S-a cercetat influența carbonatului de sodiu asupra lînii în prezența săpunului și în prezența dodecil-benensulfonatului de sodiu *(D.B.S.)* [9.7]. Diferite probe de lînă au fost tratate cu carbonat de sodiu, carbonat de sodiu și săpun neutru și cu carbonat de sodiu și *D.B.S.*, variindu-se concentrațiile în acești agenți alcalini. Influențele suferite de lînă au fost urmărite prin determinarea solubilității în acid clorhidric 4 *N*, în uree-bisulfit, indicele de cupru, reacția Pauly cantitativă și indici fizico-mecanici. Interpretarea rezultatelor experimentale obținute, a dus la concluzia că prezența săpunului și a *D.B.S.*-ului, în concentrații mici, favorizează atacul alcalin. Se apreciază că prezența detergenților ajută umflarea fibrei și deci atacul alcalin poate să se manifeste mai ușor.

În concentrații mai ridicate în detergenți atacul alcalin asupra fibrei este defavorizat, detergenții avînd o acțiune protectoare asupra lînii. În cazul săpunului această acțiune de protejare se menține indiferent de concentrația de carbonat de sodiu și tem-

peratura de lucru. Acțiunea de protecție a detergenților se poate explica prin absorbția moleculelor de detergent la suprafața fibrei, fenomen care inhibă în oricare măsură atacul alcalin [9.22].

Prin tratarea lînii cu carbonat de sodiu, scade solubilitatea în uree-bisulfit, ca rezultat al creșterii gradului de reticulare a cheratinei. Această reticulare apare prin formarea de noi legături covalente transversale ca : schimbarea legăturilor cistinice din poziția intralanț, în poziția interlanț, formarea lizino-alaninei, a lantioninei etc.

S-a arătat că la formarea lantioninei contribuie grupele tiolice libere. Unele cercetări au arătat că prin tratarea lînii cu carbonat de sodiu, grupele tiolice libere contribuie la reticularea cheratinei, pentru un interval mai larg de temperatură și de concentrație în carbonat [9.23]. În acest scop probe de lînă au fost tratate cu soluții de carbonat de sodiu de diferite concentrații (0,2—10 g/l) și la temperaturi cuprinse între 45 și 80°. Tratarea lînii s-a făcut într-un raport de flotă de 1/50, timp de 60 minute. Acțiunea carbonatului s-a urmărit prin determinarea solubilității în uree-bisulfit, în caprolactamă-bisulfit, a conținutului în sulf total și în grupe tiolice. Determinarea sulfului s-a efectuat pe cale iodometrică, iar determinarea conținutului în grupe tiolice s-a făcut prin titrare folosind ca reactiv hidroxifenilmercurul [9.24].

Rezultatele obținute se prezintă în tabelele 6 și 7.

Tabelul 9.6

Variația solubilității în uree-bisulfit și în caprolactamă-bisulfit, a sulfului total și a conținutului în grupe tiolice funcție de concentrația în carbonat de sodiu a soluțiilor de tratare a lînii la temperatura de 50°

Proba de lînă	Concentrația în Na_2CO_3 g/l	Solubilitatea în		Conținutul în	
		uree-bisulfit	caprolactamă-bisulfit	sulf %	grupe tiolice μmol/g
Lînă netratată	—	18,11	16,42	4,38	11,9
I	0,2	9,33	15,42	4,32	11,4
II	0,5	9,20	13,50	4,16	10,4
III	1,0	9,00	13,30	4,30	9,0
IV	2,0	6,26	9,70	4,32	6,3
V	5,0	3,47	5,47	4,36	5,4
VI	10,0	2,07	5,00	4,26	3,3

Tabelul 9.7

Variația solubilității în uree-bisulfit și în caprolactamă-bisulfit, a sulfului total și a conținutului în grupe tiolice funcție de temperatură, pentru concentrația de 5 g/l Na_2CO_3 în soluția de tratare a lînii

Proba de lînă	Temperatura de lucru °C	Solubilitatea în		Conținutul în	
		uree-bisulfit %	caprolactamă-bisulfit %	sulf %	grupe tiolice μmoli/g
Lînă netratată	—	18,11	16,42	4,40	11,9
I	45	13,78	10,88	4,40	8,6
II	50	9,59	8,06	4,38	5,6
III	60	2,62	2,66	4,36	3,3
IV	70	0,10	0,31	4,28	1,9
V	80	0,00	0,00	3,82	1,9

În tabelul 6 se dau rezultatele obținute în cazul variației concentrației carbonatului, iar în tabelul 7 se prezintă rezultatele obținute în tratarea lînii cu soluție de carbonat de 5 g/l, variindu-se temperatura de tratare.

Datele prezentate în tabelele 6 și 7 arată că scăderea solubilității lînii în uree-bisulfit și în caprolactamă-bisulfit, are loc atît cu creșterea concentrației în carbonat cît și cu creșterea temperaturii de tratare a lînii. Nu se observă însă variații în conținutul de sulf total, decît la temperaturi de peste 70°. Conținutul în grupe mercaptanice scade atît cu creșterea concentrației în carbonat, cît și cu creșetrea temperaturii de lucru. Aceste constatări duc la interpretarea că în timpul tratării lînii cu carbonat de sodiu grupele tiolice libere contribuie la reticularea cheratinei atît în cazul creșterii concentrației în carbonat de sodiu, cît și în cazul ridicării temperaturii de tratare a lînii.

La temperaturi de peste 70°, datorită faptului că au loc pierderi de sulf din lîna tratată, iar solubilitatea în uree-bisulfit și în caprolactamă-bisulfit este practic nulă, se poate concepe că reticularea cheratinei se petrece cu formare de noi legături covalente, ca de exemplu punți de lizino-alanină. Condiții de tratare fiind mai severe, lantionina formată se descompune în acid amino-acrilic și sulf. Apariția acidului amino-acrilic favorizează formarea de noi reticulări.

9.3.3. INFLUENȚA HIDROXIZILOR ALCALINI

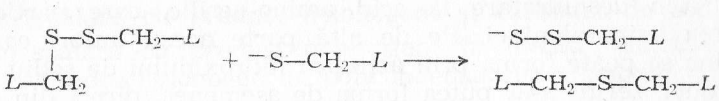
Acțiunea hidroxizilor alcalini asupra lînii este deosebit de primejdioasă. Fenomenul de umflare a fibrelor de lînă în hidroxizi alcalini este mult favorizat, avînd loc și o puternică scădere a rezistenței.

S-a constatat că tratarea lînii cu o soluție diluată de hidroxid de sodiu, în prezență de 12% clorură de sodiu, crește rezistența la contracție a fibrei. Prezența clorurii de sodiu determină împiedicarea umflării și prin aceasta se explică rolul de protejare a lînii la degradare [3.34]. Datorită prezenței sărurilor minerale are loc numai o umflare superficială, suprafața solzoasă căpătînd un aspect de gel, ceea ce permite reducerea împîslirii și contracției în mediu alcalin, fără degradarea fibrelor de lînă.

Astbury și Woods au stabilit că fibrele de lînă întinse în soluție de hidroxid de sodiu 2%, timp de 15 minute și la 20°, s-au scurtat în lungime cu 10%, iar configurația în α-cheratină a rămas neschimbată [3.42].

Zahn a arătat că fibrele de lînă se scurtează în soluție de hidroxid de sodiu 1 *N*, fără întindere prealabilă, însă în soluții mai slabe, scurtarea nu se produce nici la temperaturi mai înalte. Soluțiile de hidroxid de potasiu de 1,65—2,5% sînt întrebuințate pentru analizele cantitative ale amestecurilor de lînă și fibre celulozice. Prin fierbere în soluție de hidroxid de potasiu de aceste concentrații, lîna se dizolvă [4.44].

Și în cazul tratării lînii cu soluții de hidroxizi alcalini solubilitatea în uree-bisulfit scade. Procesul de reticulare a cheratinei se petrece și cu ocazia acestei tratări alcaline. S-a arătat că aceste fenomene au loc în egală măsură atunci cînd lîna este tratată cu soluții de hidroxid de litiu, hidroxid de sodiu și hidroxid de potasiu. În acest scop lîna a fost supusă acțiunii hidroxizilor alcalini în diverse condiții de concentrație și temperatură. Modificările cheratinei s-au urmărit prin determinări de sulf total, conținut în grupe tiolice, solubilitatea în uree-bisulfit și în caprolactamă-bisulfit [9.25]. Rezultatele experimentale arată că lîna tratată cu hidroxizi alcalini are solubilitatea în uree-bisulfit și în caprolactamă-bisulfit deosebit de scăzută și în multe cazuri nulă. Variația conținutului în sulf total, funcție de concentrația în hidroxizi alcalini, este foarte mică sau chiar neglijabilă. Prin creșterea temperaturii de lucru, conținutul în sulf total scade. Conținutul în grupe tiolice scade, însă, atît cu creșterea concentrației cît și cu creșterea temperaturii de tratare a lînii. Aceste rezultate duc la interpretarea că grupele tiolice libere contribuie la reticularea lanțurilor polipeptidice, atît în cazul creșterii concentrației în hidroxizi alcalini, cît și în cazul creșterii temperaturii de lucru. Se poate presupune că și în acest caz de tratare alcalină, formarea lantioninei are loc printr-o reacție de substituție electrofilă, de tip SN_2, conform schemei:



Deoarece în condiții de concentrație mai ridicată și mai ales de temperatură mai ridicată, au loc pierderi de sulf, se poate interpreta că lantionina s-a transformat în dehidroalanină. Prezența dublei legături favorizează noi posibilități de reticulare a cheratinei, încît solubilitatea în uree-bisulfit și în caprolactamă-bisulfit este practic nulă.

Miro și Erra au arătat că celulele ortocorticale au o comportare diferită față de hidroxidul de sodiu, în raport cu celulele paracorticale [9.26]. Mai întîi s-a constatat că celulele orto- au o solubilitate mai mare în soluții de hidroxid de sodiu decît celulele para-. Acest rezultat este în concordanță cu proprietățile cunoscute ale celulelor orto, de a fi mai accesibile reactivilor, avînd o structură mai puțin organizată și fiind alcătuite din cheratină cu grad mai scăzut cu reticulare. Deși celulele ortocorticale sînt mai accesibile, reactivii pătrunzînd mai ușor, totuși se constată că atacul alcalin determinat de hidroxidul de sodiu este mai important asupra cisteinei prezentă în celulele paracorticale. Transformarea cistinei în lantionină și lizinoalanină crește repede cu timpul de tratare în cazul celulelor para și crește mult mai lent în cazul celulelor orto. Se interpretează și cu această ocazie că în lînă există legături cistinice cu reactivitate chimică diferită, reactivitate care este în raport cu structura morfologică. Proteinele celulelor ortocorticale, posedă o cistină mai rezistentă la degradare cu ioni hidroxili și duce la formare de lantionină și lizino-alanină, într-un raport inferior unității. În celulele para există o cistină mai reactivă față de ioni hidroxil, formîndu-se mai multă lantionină decît lizino-alanină.

Prin tratarea lînii cu hidroxid de sodiu sînt afectați mai mulți acizi aminici. Aceștia sînt: cistina, lantionina, serina, lizina, lizinoalanina, glicina, arginina, ornitina. Conținutul în acești acizi aminici variază cu temperatura de tratare a lînii [9.27]. Cercetările au pus

în evidență faptul că în timpul tratării lînii cu hidroxid de sodiu, apare o corelație strînsă între cistină, lantionină, serină și lizino-alanină.

Parisot și colaboratorii [9.28] ajung la concluzia interesantă, după care serina ar participa la formarea lizino-alaninei. Se pare că serina este foarte sensibilă la atacul alcalin. Ea se poate transforma prin deshidratare la acid amino-acrilic, care participă la formarea lizino-alaninei. Pe de altă parte acești autori consideră că serina se poate forma prin acțiunea hidroxidului de sodiu asupra lantioninei; serina s-ar putea forma de asemenea, direct din cistină. Deosebit de importantă este concluzia de ordin practic, după care reacțiile ce se produc cu ocazia tratării lînii în mediu alcalin, încep să aibă loc la temperaturi cu atît mai joase, cu cît lîna a fost mai degradată în prealabil. Lîna alterată inițial printr-un tratament alcalin, devine mai alterabilă prin tratamentele ulterioare pe care le va suporta.

9.4. ASPECTE GENERALE PRIVIND SPĂLAREA LÎNII

Procesul de spălare a lînii se desfășoară în majoritatea cazurilor în medii alcaline. Avînd în vedere sensibilitatea deosebită a lînii în mediu alcalin, rezultă că în spălare *p*H-ul băii are mare însemnătate. Procesul de spălare trebuie astfel condus încît alterarea fibrei să fie minimă.

La punctul său izoelectric (*p*H = 4,9), lîna prezintă maximum de stabilitate atît din punct de vedere chimic cît și mecanic. La acest *p*H capacitatea de umflare a fibrei și implicit tendința spre împîslire sînt cele mai reduse. Din aceste puncte de vedere ar fi mai recomandabil spălarea în jurul punctului izoelectric [9.30].

Efectiv spălarea lînii se poate face în mediu acid (*p*H = 4—6), neutru sau alcalin (*p*H = 8—10,5). Spălarea în mediu acid menajează caracteristicile fibrelor, dar recuperarea lanolinei prezintă dificultăți și filarea este dificilă datorită caracterului aspru pe care îl capătă lîna, precum și datorită faptului că elasticitatea este minimă. Spălarea la *p*H-uri acide se realizează în prezența produselor anion — active sau neionogene [9.36]. Aciditatea soluțiilor de spălare, deși este mică, pune unele probleme de ordin tehnic, în special probleme de coroziune.

Spălarea în mediu neutru se realizează în prezența electroliților și prezintă avantajul că se poate face la temperaturi mai ridicate, ceea ce duce la scurtarea duratei procesului. Folosind

agenți de spălare neionogeni, după unii autori, spălarea în mediu neutru ar fi mai avantajoasă [9.31]. S-au făcut cercetări comparative asupra procesului de spălare a lînii, în următoarele condiții :

a) spălare cu săpun și carbonat de sodiu ;

b) spălare cu produși neionogeni și carbonat de sodiu ;

c) spălare cu produși neionogeni în mediu neutru, folosindu-se ca produs neionogen un policondensat de etilenoxid.

Rezultatele cercetării arată că apar avantaje în cazul spălării în mediu neutru, în special un grad alb ridicat [9.32]. Spălarea lînii în mediu neutru folosind ca detergent substanțe anionactive, duce la rezultate foarte bune. Procesul de spălare decurge fără degradarea fibrei, proprietățile naturale se mențin, iar capacitatea de spălare a detergentului nu depinde de *p*H [9.33], ci de adaosul de săruri neutre în baia de spălare. Dintre sărurile cunoscute care activează procesele de spălare în mediu neutru face parte sulfatul de sodiu și clorura de sodiu. Cercetările efectuate asupra procesului de spălare a lînii, folosind detergenți fabricați în R.S. România, arată că prezența sulfatului de sodiu ameliorează puterea detersivă a *DBS*-ului, a alcoolului gras sulfatat și a săpunului naftenic [9.34].

Substanțele detersive neionogene au bună capacitate de spălare și emulsionare pentru un interval larg de *p*H al soluțiilor de spălare. Aceste substanțe dispersează săpunurile de calciu sînt rezistente la hidroliză, la ape dure și la soluții acide sau bazice. Din punct de vedere chimic astfel de substanțe tensioactive sînt derivați ai esterilor polietilen-glicolici și se folosesc la spălare în prezența clorurii de sodiu. Lîna spălată cu astfel de detergenți, în mediu neutru se curăță bine, devine pufoasă și nu se împîslește [9.35]. Rezistența și elasticitatea fibrei nu sînt afectate.

Deși în mediu alcalin lîna prezintă maximum de sensibilitate, totuși spălarea alcalină este metoda cea mai utilizată, deoarece procedeul este economic, lanolina se recuperează ușor și se obțin rezultate bune la filare.

Spălarea lînii se face frecvent cu carbonat de sodiu și săpun. În cazul unei ușoare nerespectări a temperaturii sau a concentrației în agent alcalin, proprietățile fizico-chimice ale fibrei se alterează. În procesul de spălare săpunul obișnuit manifestă unele insuficiențe ca : ridicarea alcalinității prin fenomene de hidroliză, formarea de săpunuri insolubile și deci consum ridicat de săpun în cazul folosirii unei ape mai dure etc.

Săpunul poate fi înlocuit cu alți detergenți sintetici care favorizează moliciunea lînii și afinitatea față de coloranți. Din studiul comparativ al spălării lînii cu săpun în prezență de carbonat de sodiu și spălarea cu detergenți sintetici în băi slab alcaline, reiese că lîna spălată cu săpun și carbonat de sodiu este mai degradată.

Procesul de spălare în mediu alcalin s-a cercetat și la *p*H = 8, la *p*H = 9,5 și la *p*H = 10,5, determinîndu-se încărcarea electrostatică, conținutul în umiditate, frecvența ruperii și indicii fizico-mecanici. Rezultatele au arătat că lîna spălată la *p*H = 8 s-a comportat mai rău decît lîna spălată la *p*H = 9,5, iar cea spălată la *p*H = 10,5 foarte puțin mai bine decît cea spălată la *p*H = 9,5. Se apreciază că *p*H-ul mai indicat ar fi totuși *p*H-ul 9,5—9,8 [9.37]. În cazul spălării lînii în mediu alcalin nu trebuie neglijată alcalinitatea suintului. Compoziția băilor de spălare trebuie să depindă de *p*H-ul extrasului apos al lînii nespălată, care trebuie determinat în prealabil [9.38].

Spălarea lînii cu detergenți sintetici sau cu săpun, contribuie în mare măsură la poluarea apelor din industria textilă. Evitarea poluării se realizează prin folosirea solvenților organici în spălarea lînii. Utilizarea hexanului și a alcoolului izopropilic după procedeul *SOVER* de spălare a lînii, suprimă poluarea și permite valorificarea unora din însoțitorii lînii. Principiul acestui procedeu constă în stropirea succesivă a lînii ce se găsește pe o bandă transportoare, cu un amestec de apă și alcool izopropilic și apoi cu hexan [9.39]. Apa și alcoolul îndepărtează suintul, iar hexanul degresează lîna. Soluțiile rezultate se amestecă, urmînd o separare automată și o decantare în două faze. Faza superioară, bogată în hexan conține substanțele denumite impropriu „grăsimea lînii", iar faza inferioară formată în majoritate din apă și alcool conține suintul și impurități. Procedeul *SOVER* prezintă multe avantaje ca de exemplu: menține caracteristicile fibrei și evită împîslirea, ameliorează comportarea fibrelor în operațiile de pieptănare, cardare și filare, ruperea fibrelor este diminuată, se poate recupera la maximum lanolina, folosește un volum foarte mic de apă, se evită poluarea, iar prețul de cost nu crește în mod notabil. Ținînd cont de avantajele procedeului și de recuperarea integrală a subproduselor, în comparație cu procedeul clasic de spălare, rezultă că procedeul *SOVER* este de preferat.

Se cunosc și alte posibilități de spălare a lînii cu solvenți organici. Se pot folosi white-spirit, petrol, hexan etc. Utilizarea acestor solvenți prezintă unele avantaje ca: menținerea caracteristicilor fibrei, evitarea împîslirii, recuperarea lanolinei, dar apar și unele dezavantaje ca: rămînerea urmelor de praf pe lînă, pericol de incendiu, costul ridicat al instalațiilor etc. [9.40]. Chiar cu aceste insuficiențe, ținînd cont de posibilitatea folosirii unor solvenți neimflamabili și de reciclarea solventului, procedeul de spălare a lîni cu solvenți trebuie avut în vedere pentru viitor [9.41].

Este dificil de spus care este procedeul cel mai bun de spălare a lînii, dar se poate aprecia că spălarea cu sodă și săpun este un procedeu depășit [9.42]. Pentru fiecare procedeu de spălare îi corespund instalații și mașini proprii, care realizează parametrii tehnologici propuși [9.43].

9.5. CONSIDERAȚII ASUPRA PIUĂRII

Operația de piuare urmărește conferirea unui tușeu și aspect uniform și plăcut țesăturilor de lînă. Totodată prin această operație se schimbă și consistența țesăturii. La baza procesului de piuare stau principii fizico-mecanice și nu este firesc să apară modificări chimice ale cheratinei prin această prelucrare.

Apariția suprafeței uniforme a unei țesături de lînă piuate se explică prin proprietatea lînii de a se împîsli, proces favorizat de suprafața solzoasă a fibrei. Afară de structura sa morfologică, proprietatea lînii de a se împîsli se explică și prin capacitatea de umflare a fibrei sau mai exact de a-și deschide solzii, la care se adaugă și proprietățile elastice ale fibrei.

În afară de aceste proprietăți primare, procesul de împîslire a fibrei de lînă și a altor părluri este influențat de proprietățile secundare ale fibrei, cum sînt unele proprietăți fizice ca finețea, lungimea și ondulația [9.44]. Acestor proprietăți naturale ale fibrei, în procesul de piuare li se adaugă condițiile în care se desfășoară operația și anume: valoarea *p*H-ului, temperatura de lucru, raportul de flotă, natura adaosurilor, energia mecanică etc.

Deoarece solzii sînt orientați cu deschiderea spre vîrful fibrei, în procesul de împîslire mișcarea fibrei nu este permisă decît într-un singur sens, spre bază. Considerînd o fibră ce se găsește cu ambele capete prinse de alte fascicule de fibre, prin deschiderea solzilor printr-un proces de umflare, mișcarea este și mai mult îngrădită, ea putîndu-se face numai unidirecțional. Datorită loviturilor mecanice ce se execută în practica piuării, mișcarea fibrei duce la micșorarea distanței dintre fasciculele în care se

găsesc prinse capetele fibrei și deci are loc îndesirea țesăturii. Proprietățile fricționale și elastice ale fibrei intervin hotărîtor în acest proces de împîslire.

Capacitatea lînurilor de a se împîsli se apreciază funcție de valoarea efectului diferențial de frecare *(EDF)*. Prin această noțiune se înțelege valoarea raportului

$$\frac{\mu_2 - \mu_1}{\mu_2 + \mu_1}, \text{ în care}$$

μ_1 este valoarea coeficientului de frecare a fibrelor cînd deplasarea are loc în direcția de la rădăcină spre vîrf ; μ_2 — valoarea coeficientului de frecare în direcția contrară, de la vîrf spre rădăcină.

Totdeauna μ_2 are valori mai mari decît μ_1. Se consideră că valoarea $EDF = 0{,}07$ corespunde lînurilor cu capacitate optimă de împîslire, iar pentru lînurile cu capacitatea redusă de împîslire, această valoare este de 0,016 [9.45].

Efectuarea piuării trebuie să se realizeze în astfel de condiții încît umflarea fibrei să fie optimă, să fie favorizată alunecarea, iar ruperea fibrelor evitată. Piuarea este favorizată și de ondulația fibrelor.

Umflarea fibrelor este determinată de un anumit grad de umiditate. Prin umflare fibra se contractă și tinde să-și recapete poziția netensionată, ondulată, deci piuarea va fi avantajată. Deoarece în zona izoelectrică de *p*H, elasticitatea fibrei este minimă, piuarea trebuie realizată în zone de *p*H acid sau bazic, respectiv la un $p\text{H} > 8$ sau la $p\text{H} < 4$. Ținînd cont de proprietățile elastice ale fibrei, de faptul că fibra de lînă are contracția maximă la $p\text{H} = 1$ sau și la $p\text{H} = 10$, rezultă că piuarea va fi avantajată la aceste valori de *p*H.

Dacă însă țesătura este mixtă, adică pe lîngă fibre de lînă conține și fibre de celofibră, piuarea trebuie efectuată la un *p*H neutru. În aceste condiții este asigurată integritatea ambelor categorii de fibre, însă procesul de piuare este de mai lungă durată.

Piuarea în mediu acid necesită instalații rezistente la coroziune, fapt pentru care se practică mai rar. Totodată prin piuarea acidă, tușeul țesăturii devine mai aspru, ceea ce nu este prea agreabil. Valoarea *p*H-ului în cazul piuării acide este între 2 și 3, *p*H generat mai frecvent de soluții de acid sulfuric.

Piuarea în mediu alcalin se realizează în prezența unei soluții de carbonat de sodiu și săpun, la un *p*H cuprins între 9 și 10 și

la o temperatură de maximum 45°. Săpunul joacă un rol deosebit de important : pe de o parte are rol de lubrifiant datorită moleculelor sale parafinice lungi, care ușurează deplasarea fibrelor, iar pe de altă parte joacă un rol de tamponare, menținînd *p*H-ul constant al soluției de piuare [1.62]. Săpunul obișnuit pentru piuare are un aspect gelatinos și se obține din său și oleină. Se pot folosi însă și săpunuri pe bază de trietanol-amină, în diferite concentrații și în prezență de sodă calcinată [9.47]. De asemenea se poate folosi și uleiul de tors. S-a stabilit că în mediu neutru, acid sau alcalin, capacitatea maximă de piuare corespunde la un conținut în ulei de tors de 4%, în raport cu greutatea lînii [9.48].

Capacitatea de piuare poate fi determinată în laborator. Blankenburg și Philippen [9.49] au descris un aparat care permite determinarea capacității de piuare a diferitelor sorturi de lînă. În esență deci piuarea este un proces complex care depinde în special de suprafața fibrei. Acest proces este influențat și de structura histologică a fibrei, de proporția dintre orto și paracortex, de raportul dintre structura amorfă și cristalină, de conținutul în cistină și de punțile de hidrogen [9.46].

BIBLIOGRAFIE

9.1. Robinet, M., Bielen, R. *Recherches sur l'altération alcaline de la laine.* Annales Scientifiques Textiles Belges, 4, 1956, p. 31.

9.2. Zahn, H., Blankenburg, G., Siepmann, E. *Mechanochemische und proteinchemische Analyse der Reaktion von Sodalösung mit Wolle.* Textil Rundschan, 10, 1963, p. 523.

9.3. Elöd, E., Nowotny, H., Zahn, H. *Struktur und Reaktionsfähigkeit der Wollfaser.* Melliand. Textilber., 23, 1942, p. 58.

9.4. Pitts, J. M. *The Treatment of Wool in Liquid Ammonia.* J. Text. Inst. 67, 1. 1976, p. 12.

9.5. Hermiston, B. N., Pitts, J. M. *The Surface Characteristics of Wool Fibres Treated in Liquid Ammonia.* J. Text. Inst., 67, 1, 1976, p. 72.

9.6. Satlow, G. *An Analysis of Stress — Strain Curves of Soda Treated Wool Fiber.* Text. Res. J., 29, 10, 1959, p. 841.

9.7. Grindea, M., Ifrim, S. *Contribuții la studiul influenței agenților alcalini asupra lînii.* Bul. Inst. polit. Iași, VIII (XII), 1—2, 1962, p. 189.

9.8. Meybeck, A., Meybeck, J. Proc. III Congres Int. Rech. Textile Lainiere, Paris, 1965, Section 2, p. 525.

9.9. Norton, G. P., Nicholls, C. H. *Some Chemical Reactions Involved in the Alkaline Yellowing of Wool.* Text. Res. J., 37, 12, 1967, p. 1031.

9.10. Peters, L. *A Generalized Theory for the Combination of Acid or Alkali with Wool Keratin.* J. Text. Inst., 51, 12, Part II, 1960, p. T 129.

Capitolul X

ACȚIUNEA AGENȚILOR OXIDAȚI ASUPRA LÎNII

Agenții oxidanți se folosesc în industria textilă în sectoarele de finisare. Acești agenți vin în contact cu fibra de lînă în procesele de albire, în tratamentele de scădere a capacității de contracție, în tratamentele contra împîslirii etc.

Dintre agenții oxidanți importanți care pot modifica cheratina fac parte peroxizii, halogenii și unii dintre compușii lor, peracizi minerali și organici, unele persăruri minerale etc. În contact cu cheratina lînii și în anumite condiții de temperatură, concentrație *p*H și durată de tratare, acești reactivi determină apariția unor fenomene importante de oxidare, care duc uneori la schimbarea proprietăților fizico-chimice ale fibrei. Prin oxidare sînt atacați unii acizi aminici din structura cheratinei și în special tioaminoacizii, putînd fi afectate și legăturile peptidice.

Oxidarea severă determină apariția îngălbenirii lînii. În condiții extreme de oxidare, începe un proces de distrucție a cheratinei, cînd se desprind din aceasta fragmente proteice solubile.

10.1. ACȚIUNEA APEI OXIGENATE

Apa oxigenată este folosită ca agent de albire a lînii, dînd cel mai bun și mai stabil grad de alb [10.1].

Acțiunea apei oxigenate se manifestă mai întîi asupra legăturilor cistinice din cheratină, interacționînd și cu grupele aminice. Cercetări efectuate de Smith și Harris au stabilit că toată cistina din lînă poate fi oxidată de către apa oxigenată. Viteza de oxidare este funcție de concentrația apei oxigenate, de temperatură, de timpul de tratare și de *p*H, ultimul parametru avînd o importanță deosebită [3.42]. Consden și Gordon au arătat că prin reacția de oxidare a lînii cu apă oxigenată se formează acid cisteic, iar o parte din sulf se oxigenează la ioni SO_4^{2-}.

Elöd, Nowotny și Zahn [10.2] au arătat că apa oxigenată intră în reacție și cu legăturile peptidice ale cheratinei. Astfel lîna se dizolvă repede în apă oxigenată de 30% ; o soluție mai diluată, de 3% apă oxigenată, dizolvă atît lîna cît și mătasea naturală, în timp de 3 zile, la temperatura de 60°.

Acțiunea oxidantă a apei oxigenate asupra cistinei are loc cu formare intermediară de sulfoxizi și sulfone [10.9], după schema:

$$L\text{—}CH_2\text{—}S\text{—}S\text{—}CH_2\text{—}L + H_2O_2 \longrightarrow L\text{—}CH_2\text{—}SO\text{—}S\text{—}CH_2\text{—}L \xrightarrow{+\,H_2O_2}$$

$$L\text{—}CH_2\text{—}SO_2\text{—}S\text{—}CH_2\text{—}L + L\text{—}CH_2\text{—}SO\text{—}SO\text{—}CH_2\text{—}L \xrightarrow{+\,H_2O_2}$$

$$L\text{—}CH_2\text{—}SO_2\text{—}SO\text{—}CH_2\text{—}L \xrightarrow{+\,H_2O_2} L\text{—}CH_2\text{—}SO_2\text{—}SO_2\text{—}CH_2\text{—}L$$

Monosulfona prin scindare hidrolitică poate genera cistină și acid cisteic:

$$L\text{—}CH_2\text{—}SO_2\text{—}S\text{—}CH_2\text{—}L + H_2O \longrightarrow L\text{—}CH_2\text{—}SO_3H + L\text{—}CH_2\text{—}SH$$

De asemenea disulfona poate fi scindată hidrolitic în acid cisteic și acid sulfinic:

$$L\text{—}CH_2\text{—}SO_2\text{—}SO_2\text{—}CH_2\text{—}L + H_2O \longrightarrow L\text{—}CH_2\text{—}SO_3H + L\text{—}CH_2\text{—}SO_2H$$

Procesul de oxidare se explică prin proprietatea apei oxigenate de a elibera oxigen elementar, care este deosebit de activ:

$$H_2O_2 \longrightarrow H_2O + 1/2\ O_2$$

Această descompunere este favorizată de temperatură și este catalizată de mici cantități de alcalii. Ținînd cont că apa oxigenată are caracter acid, deci tinde să protonizeze, acțiunea catalitică a alcaliilor se explică prin favorizarea apariției ionului de peroxid [10.3], care cedînd electroni altei molecule de apă oxigenată, determină apariția altor ioni hidroxilici și a oxigenului activ :

$$H\text{—}O\text{—}O\text{—}H + 2\ HO^- \longrightarrow {}^-O\text{—}O^- + 2\ H_2O$$

$$\ddot{O}\text{—}\ddot{O}^- + H\text{—}O\text{—}O\text{—}H \longrightarrow 2\ HO^- + \ddot{O} \equiv \dot{O}:$$

Prin tratarea lînii cu apă oxigenată, chiar de concentrații joase, are loc o scădere puternică a conținutului în triptofan. Conținutul acestuia se reduce în jur de 50% la o tratare timp de 60 minute, cu o soluție de 2 g/l oxigen activ, la temperatura de 50°. O concentrație ridicată în apă oxigenată și un tratament prelungit provoacă distrugerea aproape totală a triptofanului [10.4]. Tratarea cu apă oxigenată favorizează mult hidroliza lînii, încît triptofanul se poate doza după o hidroliză de numai 30 minute.

Deoarece apa oxigenată în soluții apoase de concentrații mici, distruge o mare parte din triptofan, dozarea acestui amino-acid s-a preconizat drept indice de control asupra alterării apărută în lînă, în timpul albirii ei cu apă oxigenată.

Apa oxigenată este folosită și în tratamente de reducere a contracției și a împîslirii lînii. Folosirea apei oxigenate într-un solvent organic, care nu umflă fibra are drept rezultat reducerea în mare măsură a deteriorării cheratinei. Prezența unor cantități mici de săruri favorizează acțiunea de reducere a împîslirii și contracției. Kantouch și Peter au arătat că prin tratarea lînii cu o soluție de sulfat de cupru 0,25 g/l, timp de 15 minute, urmată de o tratare cu apă oxigenată la $pH = 8$, scade contracția fibrelor; de asemenea capacitatea de împîslire a fost mult redusă. Pentru a se obține bune rezultate este necesar ca timpul de tratare cu apă oxigenată să fie de minimum o oră, iar tratarea cu sulfat de cupru să preceadă celei cu apă oxigenată. Schimbarea ordinei de tratare sau tratarea concomitentă nu are nici un efect asupra contracției și împîslirii [10.1].

Apa oxigenată are acțiune oxidantă și asupra lantioninei. Și în acest caz de oxidare apar diferiți produși ca: sulfoxizi, sulfone și probabil acid sulfinic [10.5]. Oxidarea lantioninei la sulfoxid de către apa oxigenată și separarea cromatografică sau electroforetică a sulfoxidului format, stau la baza dozării lantioninei din hidrolizatele de lînă [10.6].

Ozonul este de asemenea un oxidant peroxidic, care determină efecte de albire și de creștere a rezistenței lînii la împîslire. Viteza reacției ozonului cu lîna este favorizată de umiditate. Prin ozonizarea lînii se modifică și comportarea acesteia la vopsire, iar solubilitatea în acizi și alcalii crește puțin cu durata de tratare. Folosirea ozonului în tehnologia chimică a lînii este indicată din punct de vedere economic, dar ridică probleme de ordin tehnic și de protecție a muncii [10.42].

10.2 ACȚIUNEA HALOGENILOR ȘI A UNOR DERIVAȚI AI LOR

Halogenii și unii compuși ai halogenilor cu proprietăți oxidante se folosesc în tratamentele de scădere a contracției lînii. După ipoteza lui Speakman, pentru scăderea capacității lînii la contracții prin metode chimice, este necesară ruperea prealabilă a legăturii cistinice, propunîndu-se în acest scop halogenii și unii compuși cu halogeni.

Halogenii se pot lega de cheratina lînii printr-un mecanism de substituție al nucleului de tirozină sau se pot lega de grupele aminice.

Fluorul reacționează destul de repede cu lîna, determinîndu-i scăderea capacității la contracție. În primele stadii ale reacției se

elimină produși gazoși rezultați din combinarea fluorului cu sulful (SF_6 și S_2F_2). Prin acțiunea fluorului asupra lînii timp de 30 minute se formează o cantitate de acid cisteic, descoperit în hidrolizatele lînii.

Clorul gazos este absorbit de lîna uscată; viteza de absorbție crește cu creșterea presiunii clorului. Atît viteza de absorbție cît și cantitatea de clor absorbit sînt favorizate de prezența apei. Clorurarea lînii uscate și a lînii care conține pînă la 8% apă, cauzează fibrei modificări neînsemnate. În lîna care conține mai mult de 10% apă, clorurarea determină schimbări importante în rezistența fibrei [10.7].

Prin tratarea fibrei de lînă uscată cu clor uscat se elimină clorură de sulf și acid clorhidric. Clorul reacționează și cu grupările aminice, formînd cloramine. În prezența apei clorul poate forma acid hipocloros și ambii produși oxidează legătura cistinică.

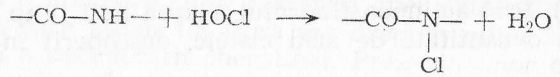
Probele de lînă care au fost clorurate în prezența unui conținut mai redus de apă, au solzii foarte puțin atacați, însă tușeul este mai aspru decît la fibra netratată.

Prin clorurare crește rezistența fibrei de lînă la supracontracție. Procesul de clorurare anticontracție se poate realiza tratînd lîna cu o soluție care conține 20 g/l cloramină și 5 g/l acid sulfuric. Tratarea se face la 40°, timp de un minut, urmînd o tratare anticlor cu o soluție de bisulfit de sodiu [10.8]. Clorul este considerat mai eficient decît alți agenți oxidanți, în capacitatea de reducere a împîslirii și contracției lînii. Aceasta se explică prin acțiunea oxidantă și de scindare selectivă a lanțului proteic de către clor, rezultînd peptide care sînt prea mari pentru a difuza din celulele cuticulei prin epicuticulă înspre exterior. Aceste peptide, însă, sînt avide de apă, încît celulele cuticulei absorb mari cantități de apă. Astfel, solzii fibrelor clorurate devin mai moi prin imersie în apă, decît cei ai fibrelor oxidate cu alți agenți [10.10]. Deoarece prin clorurare solubilitatea lînii în alcalii scade și fibra nu manifestă supracontracție, se interpretează că s-au format noi legături transversale, care previn supracontracția și ridică stabilitatea față de alcalii.

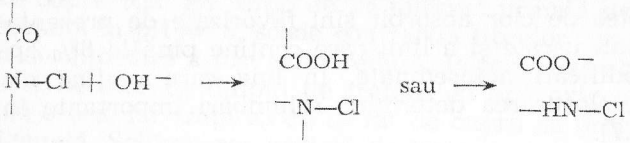
Tratarea contra împîslirii se face și cu o soluție de hipoclorit cu 3—4% clor activ, la $pH = 8$. Se consideră că partea reactivă este ionul OCl^-, care atacă legătura peptidică, formînd cloramide și ioni hidroxilici:

$$—CO—NH— + OCl^- \longrightarrow —CO—\underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle |}{N}}— + OH^-$$

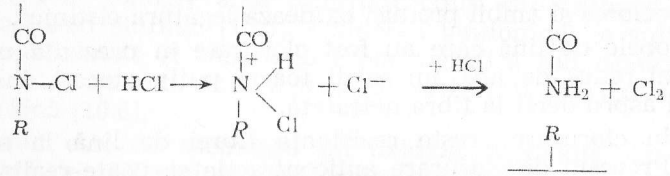
Reacția poate fi concepută și după următorul mecanism [10.11]:



Cloramida poate reacționa mai departe, scindîndu-se:



Scindarea se poate face și în prezența cantităților mici de acid clorhidric:



Hipocloritul de sodiu este un agent oxidant care conferă bune efecte de scădere a contracției, însă aplicarea lui trebuie făcută în condiții controlate pentru a nu se provoca degradarea fibrei.

Bioxidul de clor reacționează cu cistina și tirozina din lînă; pot fi atacați și alți acizi aminici ca triptofanul și metionina. S-a stabilit că prin acțiunea bioxidului de clor asupra lînii, toată cistina se oxidează la acid cisteic, obținîndu-se și o anumită cantitate de ioni SO_4^{2-}. Probabil bioxidul de clor rupe și lanțuri principale, scindînd legătura peptidică la care participă tirozina. Prin tratare cu bioxid de clor, lîna capătă o colorație brună, care se datorește probabil formării chinonelor prin oxidarea resturilor de tirozină [6.28].

Bioxidul de clor rezultă din cloriți în mediu acid; punerea în libertate a bioxidului de clor este funcție de *p*H-ul soluției, de temperatură și de concentrație [10.12]. În mediu acid diluat au loc reacțiile:

$$NaClO_2 + HCl \longrightarrow HClO_2 + NaCl$$

$$4\ HClO_2 \longrightarrow 3\ ClO_2 + 1/2\ Cl_2 + 2\ H_2O$$

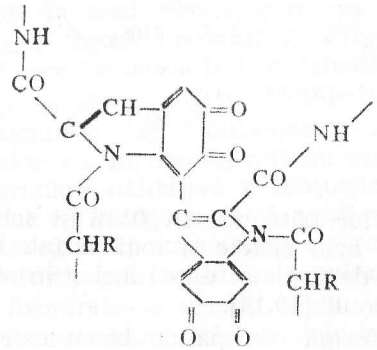
$$NaClO_2 + 1/2\ Cl_2 \longrightarrow ClO_2 + NaCl$$

În mediu acid concentrat, apare direct bioxid de clor:

$$5\ NaClO_2 + 4\ HCl \longrightarrow 4\ ClO_2 + 5\ NaCl + 2\ H_2O$$

Utilizarea bioxidului de clor este bine cunoscută în industria textilă [10.21].

Studiind reacția lînii cu bioxid de clor și clorit în mediu acid, Schirlé și Meybeck au izolat din lîna oxidată acidul 5,6-dihidroxi-indol-2-carboxilic, un precursor al melaninei. S-a arătat de asemenea că tirozina liberă poate fi oxidată la același produs cu bioxid de clor și tirozinază. Este probabil că insolubilizarea proteinelor oxidate se explică prin formarea unor legături transversale de tip melaninic [6.28] :



Cloritul de sodiu se poate utiliza la albirea lînii în prezență de acid acetic, la *p*H cuprins între 3 și 5. În prezența acidului acetic se formează bioxid de clor, după reacția :

$$4\ NaClO_2 + 2\ CH_3—COOH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 2\ ClO_2 + NaClO_3 + NaCl + 2\ CH_3—COONa + H_2O$$

Se poate concepe că în albirea lînii cu clorit de sodiu apare următorul proces chimic:

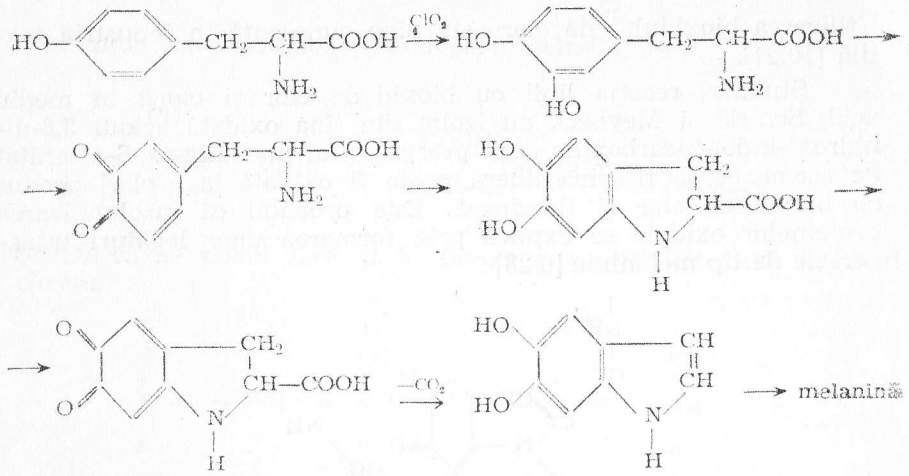
$$5\ ClO_2^- + 2\ H^+ \longrightarrow 4\ ClO_2 + Cl^- + 2\ OH^-$$

$$3\ ClO_2^- \longrightarrow 2\ ClO_3^- + Cl$$

$$ClO_2^- \longrightarrow Cl^- + 2\ O$$

Cloritul are acțiune oxidantă asupra cistinei, tirozinei, triptofanului și metioninei. Sub acțiunea bioxidului de clor triptofanul

se oxidează la hidroxitriptofan. Oxidarea tirozinei are loc după schema [10.13]:



Bioxidul de clor pătrunde în fibră și scindează legătura cistinică, formîndu-se acid cisteic și ioni sulfat. Prin acțiunea bioxidului de clor fibra devine mai elastică, iar în stare umedă se poate întinde extrem de mult [10.14].

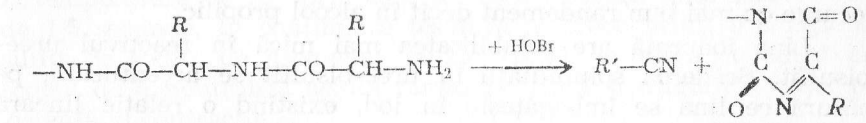
Bromul sub formă de apă de brom este utilizat ca test de solubilizare a lînii (vezi 4.3.4). Probabil acțiunea bromului asupra lînii este analoagă celei a clorului. Din hidrolizatele lînii tratată cu brom s-a pus în evidență prezența acidului cisteic. Prin bromurare cu soluții diluate de brom, greutatea lînii crește ca urmare a fixării halogenului de resturile de tirozină și histidină [4.37] și a oxidării grupelor disulfurice în grupe sulfonice.

Prin tratarea lînii cu apă de brom de peste 0.5%, are loc un fenomen de dizolvare a lînii; cantitatea care se dizolvă crește cu creșterea concentrației și trece printr-un maxim la o concentrație în brom de 2%. S-a constatat că pentru concentrația de 2% a apei de brom, la $pH = 3$ și la un raport de flotă de 1/100, datele obținute sînt reproductibile. La o tratare de pînă la 30 minute și la 17°, dizolvarea lînii în apa de brom se petrece repede, apoi încetinește. După 60 minute ea este practic completă și cu trecerea timpului nu se mai observă o creștere notabilă a solubilității. Dacă puntea cistinică este transformată în punte lantioninică, solubilitatea lînii în apa de brom scade foarte mult.

Studiindu-se solubilitatea fracțiunilor corticale ale fibrei de lînă, prin tratarea acesteia cu apă de brom de 1%, timp de una oră la 17°, se constată că 40% din paracortex se dizolvă, iar ortocortexul rămîne neschimbat. Această acțiune particulară a bromului asupra paracortexului a fost explicată prin formarea a numeroase grupe sulfonice datorită oxidării, fiind atacată cistina. M. Leveau [1.38] a constatat că pieredere în brom este cu atît mai puternică, cu cît conținutul în cistină este mai ridicat, ceea ce se găsește și în cazul altor fibre proteice.

Bromul reacționează cu cheratina dînd un produs de degradare solubil, care cauzează o umflătură osmotică a epicuticulei. Cînd lîna se tratează cu apă de brom la temperatura camerei, mici cantități de material peptidic trec în soluție. Din această soluție s-a izolat un peptid bogat în acid cisteic, care nu conține cistină și nici tirozină; tirozina a trecut probabil în dibromtirozină. Acest peptid este materialul care formează bulele Allwörden [10.15].

Hipobromitul are de asemenea o acțiune deosebit de importantă asupra lînii. Lucrările lui Goldschmidt asupra degradării proteinelor și peptidelor cu hipohalogeniți au stabilit că hipobromitul cauzează o degradare oxidativă a lanțurilor principale ale proteinelor, concomitent cu halogenarea și oxidarea diferitelor lanțuri laterale. A fost propus un mecanism de reacție după care hipobromitul atacă lanțurile polipeptidice începînd cu azotul acidului aminic terminal, formîndu-se un nitril din acest acid aminic, iar din următorul se formează un ciclu de dehidrohidantoină, legat de lanț: [10.16].

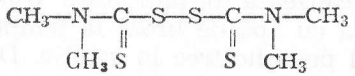


Dehidrohidantoina se descompune în prezența alcaliilor, rezultînd un cetoacid și amoniac. Cel de al treilea rest de acid aminic rămîne cu gruparea $-NH_2$ liberă, încît atacul hipobromitului poate continua. În acest mod degradarea oxidativă se poate produce de-a lungul lanțului polipeptidic. Peptidele benzoilate sînt stabile la atacul hipobromitului, deoarece grupările $-NH_2$ sînt blocate.

Lîna tratată cu dinitrofluorbenzen manifestă o rezistență mărită la hipohalogeniți [10.17]. Această rezistență se atribuie unei împiedicări sterice a fluordinitrobenzenului, care totodată blochează grupele aminice terminale și hipobromitul nu mai poate acționa.

Prin tratarea lînii cu acid azotos, atacul cu hipohalogeniți este favorizat. Se formează un cetoacid din acidul aminic în care grupa $-NH_2$ a fost convertită în grupă hidroxilică, iar cel de al doilea acid aminic din lanț este transformat de către hipobromit în conformitate cu mecanismul propus de Goldschmidt.

Rezistența lînii la atacul hipobromitului este îmbunătățită și prin tratare cu izocianați. Acești compuși blochează grupele aminice și hidroxilice ale cheratinei. Rezistența lînii față de atacul hipobromitului este ameliorată și prin tratare cu disulfura de tetrametiltiuram :



S-a găsit că acest reactiv reacționează cu acizii aminici sau cu peptide, formînd dehidrotiohidantoine [10.16].

Iodul singur, deși nu are aplicații în industria lînii, totuși acțiunea lui asupra cheratinei este deosebit de importantă. Iodurarea lînii în soluții apoase nu dă rezultate. Legarea iodului de cheratină se face printr-o reacție de substituție în nucleul tirozinei. Reacția se petrece la temperatura camerei, lucrîndu-se în soluție alcoolică, la întuneric. În aceste condiții și pentru o durată de 72 h, cca 96% din tirozină trece în diiodtirozină.

Iodurarea s-a cercetat funcție de mărimea moleculei de alcool [10.18]. S-a constatat că reacția este favorizată de dimensiunea mai mică a moleculelor de alcool : astfel, în alcool metilic reacția decurge cu mai bun randament decît în alcool propilic.

Lîna iodurată are solubilitatea mai mică în reactivul uree-bisulfit. Scăderea solubilității în uree-bisulfit se accentuează, pe măsură ce lîna se îmbogățește în iod, existînd o relație lineară între aceste două fenomene. Deoarece solubilitatea lînii iodurate în mediu alcalin și acid, crește, nu se poate presupune formarea de noi punți interlanțuri. Solubilitatea în uree-bisulfit se explică prin interacțiuni de hidrogen între fracțiunile polipeptidice provenite din cheratină și uree; aceste interacțiuni au loc însă mai greu în cazul lînii iodurate, decît în cazul lînii netratate. Probabil are loc și un fenomen de împiedicare sterică, deoarece atomii de iod voluminoși și în poziția orto față de hidroxil, împiedică apropierea moleculelor de uree și deci evită ruperea legăturii de hidrogen preexistentă între oxidrilul tirozinei și alte grupe din cheratină [10.19]. Totodată prin efectul lor electrostatic (efect -I), atomii

de iod din pozițiile 3 și 5 ale nucleului de tirozină determină o labilizare mai avansată a hidrogenului fenolic, ceea ce duce la o fortificare a interacțiunilor de hidrogen, la care este angajată grupa fenolică în mod natural cu alte grupe vecine.

Cercetările experimentale au arătat că scăderea solubilității lînii în uree-bisulfit se datorește în special fracțiunii orto-corticale. S-a constatat că orto-cortexul iodurat este total insolubil în uree-bisulfit și în mod analog variază și pierderea în carbonat. Deoarece conținutul în tirozină și deci în iod fixat este net mai mare în orto-cortex, rezultă și explicarea insolubilizării acestuia în uree-bisulfit.

În timpul procesului de iodurare o parte din cistină se oxidează. Creșterea solubilității în sodă și în acid, după iodurare, confirmă faptul că lîna a suferit o alterare de tip oxidant. Repriza lînii iodurate este inferioară reprizei lînii inițiale; aceasta se explică prin faptul că grupele iod-tirozil au un caracter hidrofil mai mic, în comparație cu grupele tirozil neiodurate [10.20].

10.3. ACȚIUNEA PERACIZILOR ANORGANICI

Acidul monopersulfuric (H_2SO_5) este utilizat ca agent de tratare a lînii împotriva împîslirii și contracției. În mod practic se folosește o soluție de acid monopersulfuric de 36 g/l, cu $pH = 0,5$ și temperatura de 25° prin care se trece țesătura timp foarte scurt, de 1,5 secunde. În continuare țesătura se trece printr-o soluție de sulfit de sodiu, de asemenea la 25° [10.1]. Tratarea cu sulfit are scopul de a neutraliza acidul rămas pe fibră și asigură o bună rezistență la contracție.

Acțiunea chimică a acidului monopersulfuric se manifestă asupra cistinei, triptofanului și probabil asupra metioninei din lînă [10,22]; în condiții mai severe de oxidare se poate distruge tirozina, iar grupa disulfurică poate fi oxidată la două grupe sulfonice [10.23].

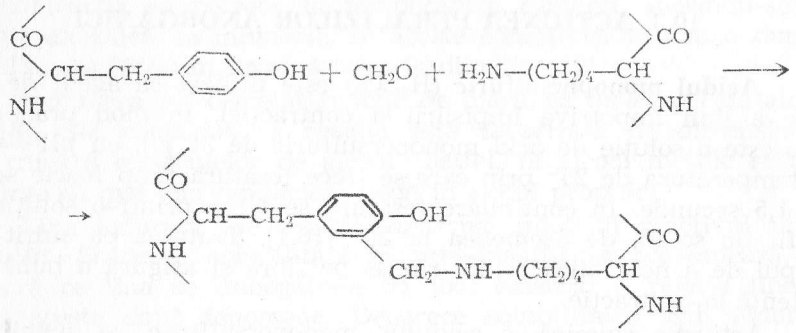
Acidul dipersulfuric ($H_2S_2O_8$) are asupra lînii acțiune oxidantă, atacînd parțial legăturile cistinice și ameliorează rezistența fibrei la împîslire și contracție.

Acidul percloric ($HClO_4$) oxidează în special următorii tio-amino-acizi : cistina, cisteina, acidul cisteic, lantionina și metionina. Cercetările au arătat că tot sulful din acești acizi aminici este

oxidat la ioni SO_4^{2-} prin tratarea lînii cu acid percloric, în prezență de acid azotic [10.28].

Acidul periodic (HIO_4) manifestă acțiuni oxidante asupra diferitor acizi aminici din lînă. Prin acțiunea sa asupra lînii, anionul de periodat se descompune, eliberînd ionul de iodat. Legarea acidului periodic sau a anionului său de cheratină se petrece relativ repede, fapt ce se explică prin caracterul bazic al cheratinei. Periodatul atacă centrii activi din lînă cum sînt legăturile cistinice și acizii hidroxi-aminici. Viteza reacției periodatului cu lîna depinde de aciditate, de temperatura soluției și de cantitatea de periodat acumulat pe fibre [10.24].

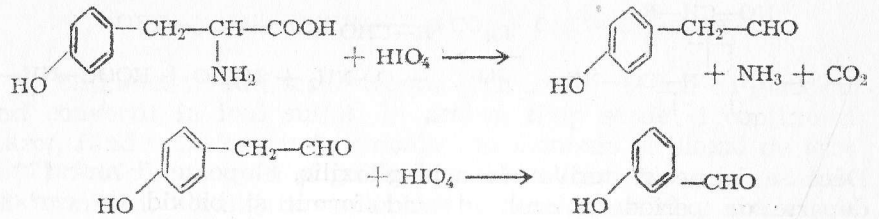
Mecanismul reacției acidului periodic cu cheratina este foarte complex. În acest mecanism sînt implicate grupele hidroxilice și aminice, cît și punțile disulfurice. Acidul periodic scindează legătura dintre doi atomi de carbon de care se găsesc legate grupe hidroxilice și respectiv aminice, ca în cazul serinei și treoninei. În cazul formării unei aldehide, ca o consecință a acțiunii oxidante a acidului periodic, se poate forma o legătură transversală, implicînd tirozina și lizina [10.25].



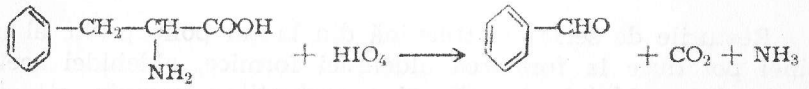
Triptofanul, metionina, cistina și alți acizi aminici intră de asemenea în reacție cu acidul periodic. Prin atacarea cistinei apar mai mulți produși intermediari ca: monosulfoxizi, disulfoxizi și sulfone.

Oxidarea lînii cu periodat determină o scădere importantă a conținutului în acizi aromatici și heterociclici, scădere care este mai favorizată în mediu acid. Dintre acești acizi aminici triptofanul este cel mai mult atacat de periodat, iar tirozina ocupă o poziție intermediară. Tirozina este mai repede atacată decît fenil-alanina,

probabil datorită grupei fenolice. Schema probabilă a oxidării tirozinei în stare liberă cu acid periodic este următoarea:

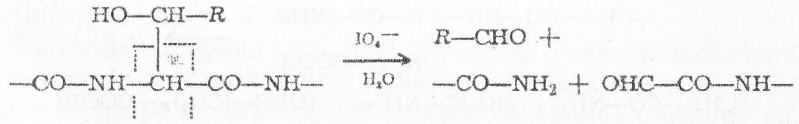


Fenilalanina este degradată după un mecanism analog pînă la aldehidă benzoică, compus detectat în hidrolizatele lînii tratată cu periodat:

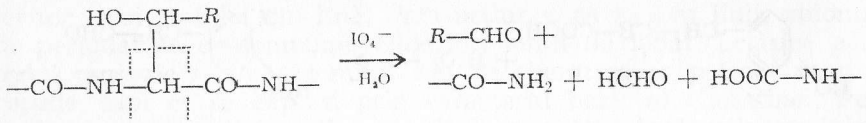


Atacul oxidativ asupra triptofanului se produce atît în catena laterală, cît și în nucleul pirolic în pozițiile 2—3, degradîndu-l pînă la acid formic [10.26].

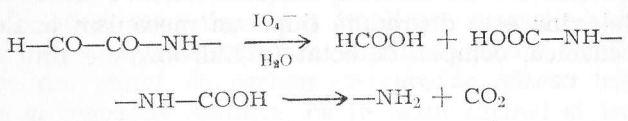
Conținutul în glicină, alanină, valină și leucină este de asemenea redus prin tratare cu periodat, avînd loc o degradare oxidativă a acestor acizi aminici la aldehide cu moleculă mai mică. Conținutul în serină și treonină scade odată cu creșterea timpului de tratare, cu concentrația periodatului și cu micșorarea pH-ului. Concentrația în periodat este factorul determinant al scăderii conținutului în acizi aminici. Pentru un consum de periodat de 1,3 mmoli/g lînă, cantitatea de serină scade la jumătate, iar cantitatea de treonină în jur de 44% față de valoarea inițială. Acești acizi aminici sînt oxidați în pozițiile $\alpha - \beta$. Lanțul peptidic se distruge, formîndu-se aldehidă formică din serină și aldehidă acetică din treonină; apar și derivați de acid glioxilic :



Dacă are loc ruperea legăturii dintre carbonul α și grupa acil, nu apar derivați de acid glioxilic, ci mai multă aldehidă formică:



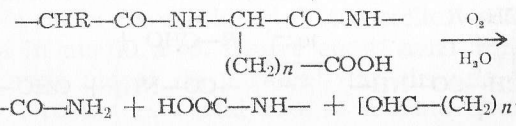
Dacă se formează derivat de acid glioxilic, el poate fi atacat mai departe de periodat, rezultînd acid formic și bioxid de carbon:



Resturile de serină și treonină din lanțul polipeptidic al cheratinei pot duce la formarea aldehidei formice, aldehidei acetice, amoniacului, acidului glioxalic și a derivaților acestuia, cît și la apariția amidelor acizilor aminici vecini.

Cistina și metionina sînt de asemenea oxidate cu periodat, rezultînd o creștere a conținutului în acid cisteic [10.26]. Pierderea în cistină și metionină se accentuează cu creșterea concentrației soluției de oxidare și a duratei de reacție. Mediul acid, de asemenea, favorizează transformarea cistinei. Pe cale spectrală s-a pus în evidență în lîna oxidată cu periodat, prezența grupelor sulfoxidice, sulfonice și sulfinice.

Dintre acizii aminici bazici sînt atacați lizina și histidina, în timp ce arginina este aproape neafectată. Și conținutul în acizi aminici dicarboxilici, aspartic și glutamic, scade prin oxidare cu periodat. Există o relație lineară între scăderea conținutului în acești acizi aminici și consumul de periodat. Se consideră că prin oxidarea acidului aspartic și glutamic rezultă final aldehidă etanoică și respectiv aldehidă propanoică. Formarea acestor aldehide se explică prin următoarea schemă:



Semialdehida rezultată este considerată nestabilă și se degradează mai departe, decarboxilîndu-se:

Conținutul în sulf scade treptat prin oxidarea lînii cu periodat fiind convertit în ioni sulfat. În același timp scade și conținutul în azot, fiind transformat în amoniac, în monoxid și bioxid de azot [10.27]. Periodatul atacă și grupele aminice libere ale acizilor aminici terminali, eliminîndu-se amoniac; rezultă astfel o scădere a conținutului total în grupe aminice libere.

Lîna tratată cu periodat are capacitatea sporită de a lega bazele, fapt ce se explică prin formarea de noi grupe acide în timpul procesului oxidativ, ceea ce se reflectă și prin solubilitatea în alcalii și în uree-bisulfit. Periodatul oxidează numai o parte din cistina lînii.

10.4. ACȚIUNEA PERACIZILOR ORGANICI

Peracizii organici sînt agenți de oxidare foarte importanți pentru tio-amino-acizii din lînă.

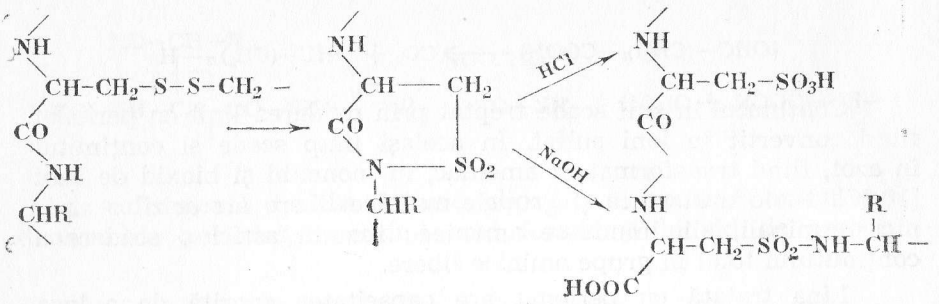
Acidul performic (H—COOOH) intră în reacție cu triptofanul, metionina și cistina; aceasta din urmă este oxidată la acid cisteic. Lîna tratată cu acid performic se umflă puternic și se dizolvă parțial în acidul formic prezent în mediu de reacție. Prin scindarea legăturilor cistinice transversale, cheratina trece în configurația β. Greutatea lînii oxidate cu acid performic crește, ceea ce se explică prin apariția grupelor sulfonice, ca rezultat al procesului oxidativ.

Lîna tratată cu acid performic se degradează, fără o ameliorare a rezistenței la contracție și împîslire. Din lîna oxidată cu acid performic se pot izola fracțiunile cunoscute sub denumirea e α și γ cheratoze [10.29].

Acidul peracetic (CH_3-COOOH) oxidează cistina, metionina și triptofanul din cheratina lînii. Legătura peptidică și structura lanțului principal nu sînt distruse.

La oxidarea cistinei cu acid peracetic, apare o sulfonamidă ciclică, care la acțiuni alcaline slabe desface legătura peptidică cu formare de grupe carboxilice libere, ceea ce explică creșterea so'u-

bilității în alcalii a lînii oxidate. Ciclul sulfonamidic se poate desface și în mediu acid. Au loc următoarele reacții :



Acidul peracetic se poate folosi în albirea și vopsirea lînii [10.30]. Serafimov și colaboratorii au arătat că acidul peracetic poate îndepărta prin oxidare petele galbene de pe lînă. Acțiunea de albire depinde în mod deosebit de *p*H [10.31]. După Mc Phee tratarea lînii cu o soluție de 3% acid peracetic (raportat la greutatea lînii), duce la creșterea rezistenței la contracție și împîslire. Folosirea unor soluții de acid peracetic în solvenți organici este mai eficientă și cauzează mai puține degradări. S-a constatat că dacă după tratarea cu peracid, urmează o tratare cu sulfit sau bisulfit, se obține o bună rezistență la contracție, iar fibra este puțin deteriorată [10.32]. Acest tratament este mai eficace la *p*H = 9, decît la un *p*H inferior. Tratarea separată numai cu acid peracetic, sau numai cu sulfit, determină o slabă rezistență la contracție.

Studiind efectul oxidativ al acidului peracetic, Sweetman și MacLaren au arătat că în tratamentele de reducere a contracției lînii, sînt oxidate parțial legăturile cistinice. Pot să apară produși disimetrici ca sulfoxizi și sulfoane : —S—SO ; —S—SO_2—

Ei au arătat că prin tratarea lînii cu acid peracetic, fără alte tratamente ulterioare, apare o slabă rezistență la contracție. O tratare ulterioară cu sulfit de sodiu, tioglicolat sau cianură, poate determina o rezistență convenabilă la contracție. Tratarea cu cianură, însă atrage o scădere importantă a greutății lînii. Tratarea cu sulfit, tioglicolat sau cianură provoacă o rupere nucleofilă a legăturilor disulfurice sau a produșilor rezultați prin oxidare. În acest caz apare o bună rezistență la contracție. Tratarea ulterioară, însă, cu acid iodhidric sau borohidrură de sodiu produce o mică rezistență la contracție sau nu produce deloc. Acțiunea acestor

ultimi reactivi constă în reducerea resturilor oxidate, încît reapare grupa cistinică și ameliorarea rezistenței la contracție nu mai are loc [10.33].

În cursul oxidării lînii cu acid peracetic apar pierderi mici în conținutul de histidină, tirozină și fenilalanină. Din studii comparative a oxidării lînii cu acid performic și acid peracetic, s-a dedus că acidul performic este un agent oxidant mai puternic decît acidul peracetic.

Oxidarea lînii cu acid peracetic influențează în mare măsură solubilitatea în fenol, în soluții de fenol-acid tioglicolic, uree-bisulfit și în soluții de uree-acid tioglicolic [10.1]. Solubilitatea în fenol-acid tioglicolic scade, pe măsură ce gradul de oxidare crește, în timp ce solubilitatea în uree-bisulfit crește cu intensificarea oxidării. Apariția de grupe sulfonice duce la formarea de noi legături saline, transversale, ceea ce explică scăderea solubilității în fenol-acid tioglicolic. Se poate concepe că grupele cistinice parțial oxidate la sulfoxizi sau sulfone dar nescindate, nu pot fi scindate prin reducere de către acidul tioglicolic, încît și în acest mod poate fi explicată solubilitatea scăzută.

Acidul perbenzoic (C_6H_5-COOOH) are de asemenea o acțiune oxidantă asupra lînii, însă acțiunea sa este mai puțin studiată. După Lavine, Toennis și Wagner, acidul perbenzoic oxidează cistina la o disulfonă, produs care prin hidroliză se scindează într-un rest de acid sulfonic și unul de acid sulfinic, după schema :

$$R\text{—}S\text{—}S\text{—}R + C_6H_5\text{—}COOOH \longrightarrow R\text{—}SO_2\text{—}SO_2\text{—}R \xrightarrow{+\,H_2O} R\text{—}SO_3H + R\text{—}SO_2H$$

10.5. ACȚIUNEA UNOR SĂRURI MINERALE

Permanganatul de potasiu în soluție acidă cu *p*H mai mare decît trei, este un reactiv care scade capacitatea lînii la contracție; rezistența la contracție crește cu ridicarea concentrației soluției de permanganat.

Soluțiile acide de permanganat reacționează cu aproximativ 30% din cistina lînii. În medii alcaline se oxidează numai o mică parte din cistină și concomitent începe un proces de distrucție a cheratinei. Prin oxidarea cistinei cu permanganat de potasiu se formează acid cisteic și ioni SO_4^{2-}.

Oxidarea lînii cu permanganat este foarte lentă la $pH = 4$, lar este relativ rapidă la $pH = 2$. Fibrele tratate în mod succesiv u permanganat și bisulfit la $pH = 2$ au solubilitatea în alcalii oarte ridicată. O tratare oxido-reducătoare moderată nu afectează ici proprietățile fricționale, nici scheletul moleculei, dar o oxidare uternică distruge fibra.

Lîna oxidată cu permanganat are o culoare galbenă, datorită chimbărilor suferite de tirozină, care poate îmbrăca o structură romoforă. Prin oxidare cu permanganat scade conținutul în cistină, n sulf total și în azot. Conținutul în azot și sulf scad cu creșterea oncentrației permanganatului în soluția de tratare. De asemenea rin tratarea lînii cu soluții de permanganat în prezență de clorură e sodiu apare scăderea conținutului în serină și triptofan. Dacă se ucrează cu soluții de permanganat ce conțin 1 mol clorură de odiu/litru, este afectat și conținutul în tirozină [10.35].

Soluțiile apoase de permanganat conferă țesăturilor de lînă ezistență la contracție. Rezistența la contracție crește cu adăuarea de săruri anorganice soluției de tratare [10.34]. În prezența lorurii de sodiu reacția afectează suprafața fibrei, în timp ce n absența cloruri de sodiu reacția are loc în interiorul fibrei. Reistența la contracție rezultă prin modificarea cuticulei. Reacția nii cu permanganat de potasiu în soluție saturată are loc în uticulă. Atacul reactantului asupra fibrei este de preferință în egiunile dinspre marginile solzilor. Cercetările efectuate cu microcopul electronic au arătat că cea mai densă depunere de bioxid e mangan, ca rezultat al reacției cu permanganatul, se găsește easupra exocuticulei. Cuticula reacționează mai repede cu permanganatul decît cortexul [10.35]. Tratarea lînii cu permanganat e potasiu face ca solzii fibrelor să devină mai moi, în raport cu olzii lînii netratate [10.36]. Se poate aprecia că tratamentele cu ermanganat determină schimbarea proprietăților fricționale ale brei diminuîndu-le [10.49].

Bicromatul de potasiu se folosește în finisarea textilă la aplirea coloranților complexabili pe fibra de lînă [10.50].

Prin acțiunea bicromatului în mediu acid sînt atacați mai ulți acizi aminici din structura cheratinei. Viteza de oxidare a cromatului crește cu ridicarea temperaturii, fiind favorizată și de mină. Prin cromare, lîna capătă o mai bună stabilitate la acțiuni tochimice și la acțiunea microorganismelor. Apar modificări și proprietățile fizico-mecanice ale fibrei ; astfel elasticitatea scade, ea ce defavorizează filarea. În anumite condiții de cromare crește

rezistența materialului la frecare, deci cromarea conferă rezistență sporită la uzură materialelor din lînă [10.37].

Chimismul acțiunii bicromatului asupra lînii, nu este prea bine elucidat. Există păreri după care reducerea cromului hexavalent la crom trivalent se face pe seama diferitor acizi aminici, iar efectul final al tratării lînii cu săruri de crom constă în apariția de noi legături transversale. Această reticulare duce la apariția unor proprietăți ameliorate ale fibrei. Nu se pot însă exclude acțiunile oxidante ale bicromatului, încît este de conceput că rezultatul final al unui tratament cu bicromat în mediu acid asupra lînii, trebuie să fie rezultanta acțiunilor pozitive, prin formare de noi legături transversale, dar și a celor negative, oxidante și de scădere a elasticității fibrei.

Cercetîndu-se acțiunea bicromatului de potasiu în mediu acid asupra linii, s-a constatat că la o concentrație de 1,5% bicromat de potasiu și 1% acid sulfuric, efectul acțiunii de ameliorare a fibrei, depășește efectul de degradare [10.38]. Acțiunea bicromatului micșorează stabilitatea fibrei la acțiuni oxidative ulterioare și îi mărește stabilitatea la acțiuni alcaline.

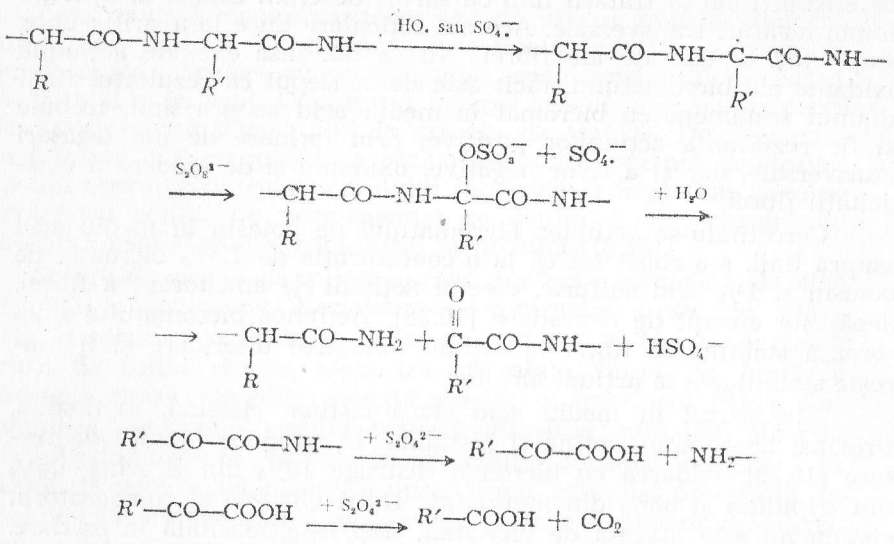
Bicromatul în mediu acid atacă cistina, cisteina, metionina, tirozina, triptofanul, serina și histidina. În anumite condiții de tratare [10.39] oxidarea cu bicromat distruge 10% din tirozină, 46% din triptofan și 38% din metionină. După Gianola și colaboratorii, cistina nu este atacată de bicromat, deși este sensibilă la oxidare. Acești autori consideră că, probabil au loc împiedicări sterice care protejează cistina față de acțiunea oxidantă a bicromatului. Reducerea cromului se face pe seama tirozinei, metioninei și probabil a histidinei și serinei. În stare de acizi aminici liberi, metionina este transformată în acid homocisteic, în timp ce serina se transformă sub acțiunea bicromatului în acid amino-malonic.

Cromul trivalent, care apare prin reducerea bicromatului, formează legături interlanțuri, la care participă funcțiile aminice ale cheratinei. Formarea acestor legături explică scăderea solubilității lînii cromate, în reactivul uree-bisulfit.

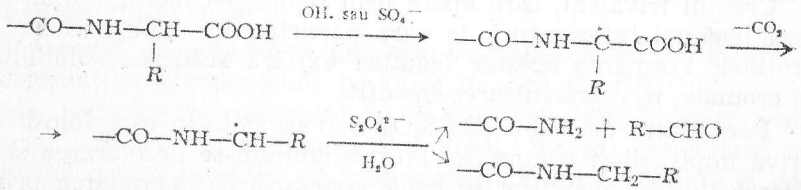
Persulfatul de sodiu ($Na_2S_2O_8$) sau de potasiu este folosit împotriva împîslirii și contracției lînii. Studiindu-se decolorarea și degradarea lînii cu persulfat se trage concluzia că degradarea principală are loc prin acțiunea radicalilor hidroxilici liberi, care se formează prin descompunerea persulfatului conform schemei :

$$S_2O_8^{2-} \longrightarrow 2\ SO_4^- \xrightarrow{+\ 2H_2O} 2\ HSO_4^- + 2\ OH$$

Atacul persulfatului are loc asupra cistinei, metioninei, arginei, histidinei, prolinei, tirozinei și probabil asupra fenil-alaninei [10.40]. Creșterea conținutului în azot amidic în lîna tratată cu persulfat duce la interpretarea că lanțul peptidic este atacat la legătura dintre C_α și azot, după următorul mecanism :



Mecanismul de reacție propus se sprijină și pe faptul că în timpul tratării acizilor aminici liberi cu persulfat se elimină bioxid de carbon și amoniac. Probabil că prin tratarea lînii cu persulfat, bioxidul de carbon se elimină din grupele acide terminale ale lanțului polipeptidic :



Deoarece conținutul în acizii aspartic și glutamic nu se schimbă prin tratare cu persulfat, rezultă că acești acizi nu contribuie la eliminarea bioxidului de carbon. Și amoniacul se elimină probabil tot prin descompunerea acizilor aminici terminali. Amo-

niacul însă mai poate să apară și prin scindarea grupei guanidino din arginină, care este atacată de persulfat.

Cistina și metionina sînt puternic atacate de persulfat. Scăderea conținutului în cistină este reflectată în creșterea conținutului în acid cisteic. Acizii aminici care conțin cicluri sînt atacați probabil în aceste cicluri.

Conținutul în cistină scade în primele minute de tratare. Analizele spectrale în *IR* au pus în evidență prezența grupelor sulfoxidice, sulfonice și sulfinice în lîna oxidată cu persulfat [10.41]. S-a constatat că prin tratarea lînii cu persulfat, crește procentul de sulf iar greutatea lînii oxidate scade. Se consideră că această scădere în greutate se realizează prin îndepărtarea unor peptide ce nu conțin sulf iar tio-aminoacizii se găsesc în fracțiunile rămase.

Tratarea lînii cu persulfat la *p*H = 4,6 duce la o creștere a rezistenței la contracție a fibrei, însă tratarea la *p*H = 1,6 nu determină o astfel de schimbare.

10.6. ASPECTE PRIVIND ALBIREA OXIDATIVĂ A LÎNII

Metoda de albire a lînii cea mai frecvent folosită constă în tratarea acesteia cu apă oxigenată. Prin această operație fibra de lînă pierde puțin din rezistență și devine mai aspră. Albirea lînii cu apă oxigenată s-a urmărit în prezența silicatului de sodiu, constatîndu-se că se obțin rezultate bune cînd se lucrează la *p*H = 8—8,5, lîna fiind tratată în prealabil cu o soluție de hidroxid de amoniu [10.43]. Albirea lînii cu apă oxigenată se poate face atît în mediu alcalin cît și în mediu acid. În acest proces prezintă importanță temperatura de lucru, *p*H-ul, concentrația în apă oxigenată și durata de tratare a materialului fibros [10.44].

Albirea lînii cu apă oxigenată distruge pigmenții naturali care însoțesc fibra de lînă, rezultînd un grad de alb suficient de stabil. În procesul de albire un rol important îl are și apa folosită. Se știe că o serie de ioni metalici ca Fe^{3+}, Al^{3+} sau săruri de cupru, bioxid de mangan și altele, au acțiune catalitică, favorizînd descompunerea apei oxigenate. Practic apa trebuie să conțină astfel de substanțe care nu determină descompunerea rapidă a băilor de albire. Pentru reglarea vitezei de descompunere a apei oxigenate și pentru inhibarea acțiunii unor substanțe catalitice din apă, se adaugă silicat de sodiu. Această substanță, în prezența cationilor de magneziu sau de calciu, are acțiune stabilizatoare. Aceeași acțiune o

manifestă și pirofosfatul de sodiu, acidul boric etc. [10.45]. Se impune totdeauna ca albirea oxidativă a lînii să fie urmată de o clătire cu apă.

Concentrația practică a băilor de albire este de 20—30 ml/l apă oxigenată de 30%. Se folosește cel mai frecvent albirea în mediu ușor alcalin, *p*H-ul oscilînd între 8,0 și maximum 9,0. Durata operației de albire poate ajunge pînă la 2 h, iar temperatura de lucru este de 50°. Acești parametri se pot varia puțin, dar astfel încît să nu apară procese de degradare a cheratinei.

În procesul de albire a lînii cu apă oxigenată este atacată gruparea cistinică, care poate trece prin diferite faze de oxidare ajungînd la anioni SO_4^{2-}. Se poate să apară și lantionină. Tirozina și triptofanul sînt de asemenea afectați. În comparație cu albirea în mediu reducător, albirea cu apă oxigenată duce la mai bune rezultate [10.46].

Albirea lînii se realizează și cu ajutorul cloritului de sodiu, mai ales atunci cînd aceasta este îngălbenită datorită condițiilor naturale. Cercetările au arătat că în acest caz de albire, concentrația soluției de hipoclorit nu trebuie să fie mai joasă de 3 g/l și nici mai ridicată de 8—10 g/l. Drept concentrație optimă se consideră cantitatea de 5 g clorit/l [10.13]. Procesul de albire decurge mai bine prin folosirea acetatului de sodiu (5,44 g/l și a acidului acetic de 60% (4,8 ml/l), lucrîndu-se la temperaturi cuprinse între 20° și maximum 40° și cu o durată de cel mult 5 h. Se indică efectuarea operației la *p*H = 3,5.

Se cunosc însă condiții de albire a lînii cu hipoclorit la *p*H = 4,5, folosindu-se o concentrație în hipoclorit de 3—5 g/l și un amestec activator format din 0,8 ml/l acid formic de 85% și 0,8 g/l pirofosfat de sodiu. Se lucrează într-un interval de temperatură cuprins între 40—60°, cu o durată de 90 minute [10.47].

Cercetările întreprinse de Serafimoff privind albirea lînii cu clorit de sodiu, au arătat că operația se poate conduce și în mediu acid mai puternic, la *p*H = 2,5. Mediul acid favorizează apariția acidului cloros liber, care se poate descompune eliberînd bioxid de clor, după reacțiile :

$$2\ HClO_2 \longrightarrow HClO + HClO_3$$

$$2\ HClO_2 + HClO \longrightarrow HCl + H_2O + 2\ ClO_2$$

Reacțiile însumate se pot reprezenta în modul următor :

$$4\ HClO_2 \longrightarrow HClO_3 + HCl + H_2O + 2\ ClO_2$$

Apariția bioxidului de clor în concentrație ridicată, determină degradarea fibrei. Albirea lînii cu clorit de sodiu se realizează folosind o concentrație de 0,5 g/l clorit, lucrîndu-se la 20°, timp de 90 minute [10.48].

Pentru ameliorarea gradului de alb obținut prin tratarea lînii cu apă oxigenată, se recomandă tratarea cu un agent reducător. Se poate folosi sulfitul sau hidrosulfitul de sodiu. În practică, după albirea lînii cu apă oxigenată, urmează un tratament de albire optică. Lîna albită optic are însă dezavantajul că se îngălbenește repede la lumina solară.

În scopul obținerii unui grad de alb avansat pentru materialele de lînă, se practică albire combinată, respectiv o albire oxidativă, urmată de una reductivă. Superioritatea acestei metode se explică prin faptul că unele pete galbene sau de altă nuanță, se îndepărtează prin oxidare, iar altele prin reducere.

BIBLIOGRAFIE

10.1. Kantouch, A., Bendak, A. *Action des peracides et du peroxyde d'hydrogène sur la laine.* L'Industrie Textile, 993, 1970, p. 545.

10.2. Elöd, E., Nowotny, E., Zahn, H. Melliand Textilber. 23, 1942, p. 313.

10.3. Nenițescu, C. D. *Chimie generală.* Editura didactică și pedagogică, București, 1972.

10.4. Miro, P. *Destruction du tryptophane de la laine par oxydation par l'eau oxygéné.* Bull. I.T.F., 109, 1963, p. 1165.

10.5. Miro, P., Garcia-Dominiguez, J. J. *Quelques observations sur l'oxydation de la lanthionine.* Bull. I.T.F., 116, 1965, p. 63.

10.6. Miro, P. Garcia-Dominguez, J. J. *Bestimmung von Lanthionin in Wollhydrolysaten.* Melliand Textilber, 47, 1, 1966, p. 68.

10.7. Watt, I. C., Morris, R. *The Absorption of Chlorine by Wool.* Text. Res. J., 34, 8, 1964, p. 701.

10.8. Raihlin, F. I. Tekstilnaia promîșlenosti, 20, 5, 1960, p. 47.

10.9. Merkle, R., Gallen, St, *Zusammenhänge zwischen chemischen und physikalischen Eigenschaften bei wasserstoffperoxyd und chloroxydierter Wolle.* Textil Rundschau, 19, 12, 1964, p. 655.

10.10. Markinson, K. R., *The Role of Chlorine in Oxidative Antifelting of Wool.* Text. Res. J., 44, 11, 1974, p. 856.

10.11. Dominik, M. *Uber das Chlorieren von Wolle.* Melliand Textilber., 41, 7, 1960, p. 875.

10.12. Overbèke, M. V., Mazingue, G. *Traitement de la laine au chlorite de sodium.* Bull. I.T.F., 18, 1950, 9 p. 11.

10.13. Serafimoff, S., Valtschewa, R., Mahljanska, T. *Natriumchloritbleiche einer durch Urin Vergilbten weissen Wolle.* Melliand Textilber., 44, 1, 1963, p. 53.

10.14. Merkle, R., Gallen, St. *Die Einwirkung von Natriumchlorit und Chlordioxyd auf Wolle.* Textil Rundschau, 20, 5, 1965, p. 131.

10.15. Blackburn, S. *The Reaction of Bromine with Wool Keratin.* J. Text Inst., 51, 7, 1960, p. T 297.

10.36. Markinson, K. R. *Effects of the $KMnO_4$/Salt Shrinkproofing Treatment on the Frictional Properties of Wool Fibers. Part. II : Dependence on the Nature of the Rubbing Surface.* Text. Res. J. 39, 11, 1969, p. 1072,
10.37. Mechecls, O. *Uber physiologische Eigenschaften von Wolltextilen II.* Melliand Textilber., 38, 6, 1957, p. 645.
10.38. Grindea, M., Stoicescu-Crivăț, L, Ifrim S. *Contribuții la studiul cromării lînii.* Bul. Inst. polit. Iași, IV (VIII), 1—2, 1958, p. 247.
10.39. Gianola, G., Meyer, O., Lantz, A. *Contribution à l'étude de l'action du bicromate sur la laine.* Bull. I.T.F., 76, 1958, p. 59.
10.40. Needles, H. L. *Persulfate Degradation of Wool.* Text. Res. J., 35 4, 1965, p. 298.
10.41. Kantouch, A., Bendak, A. *Chemical Investigation of the Sulfur-Containing Amino — Acids and Sulfur Content of Persulfate — Oxidized Wool.* Text. Res. J., 37, 6, 1967, p. 483.
10.42. Thorsen, W. J. *New Aspects on the Ozonization of Wool.* Text. Res. J., 35, 7, 1965, p. 638.
10.43. Iaicinikova, L. M., Maximova, G. D. *Otbelivanie şerstianîh tkanei v polotne.* Tekstilnaia promîşlenosti, 22, 5, 1962, p. 69.
10.44. Schürings, W. *Bleichen und optisches Aufhellen von Wolle und Wollmischungen.* Textilveredlung, 3, 10, 1968, p. 542.
10.45. Musulin, I. *Albirea lînii.* Industria textilă, 14, 3, 1963, p. 115.
10.46. Baumgarte, U. *Chemische Vorgänge bei der Vorbehandlung von Textilgut.* Melliand Textilber, 49, 10, 1968, p. 1192.
10.47. Serafimoff, S., Detschewa, R. *Bleichen einer stark vergilbten weissen Wolle mit Natrium chlorit bei pH = 4,5.* Melliand Textilber. 46, 2, 1965, p. 170.
10.48. Serafimoff, S. *Saures Bleichen einer durch Urin vergilbten weissen Wolle mit Natrium chlorit bei pH 2,5.* Melliand Textilber., 52, 2, 1972, p. 197.
10.49. Markinson, K. R. *Effects of the $KMnO_4$/Salt Shrinkproofing Treatment on the Frictional Properties of Wool Fibers. Part I :* Text. Res. J., 39, 1969, p. 710.
10.50. Meckel, L. *Zur Bindung des Chroms an die Wolle.* Textilveredlung 2, 9, 1967, p. 715.

Capitolul XI

ACȚIUNEA AGENȚILOR REDUCTORI ASUPRA LÎNII

Agenții reducători prezintă o importanță majoră pentru chimia și tehnologia chimică a lînii.

În primul rînd este de subliniat faptul că unii dintre acești agenți fac parte din categoria reactivilor cheratinolitici reducători. Acești reactivi se utilizează în mod frecvent pentru urmărirea mo-

dificărilor chimice ale cheratinei, care a fost supusă la tratamente acide, alcaline sau oxidante. Prezența acestor reactivi în practica cercetării este de neînlocuit (vezi 4.3.3.).

În al doilea rînd multe substanțe chimice cu caracter reducător sînt folosite în industria textilă, în sectoarele de finisare a țesăturilor și articolelor din lînă. Prin tratarea lînii cu substanțe reducătoare crește rezistența fibrei la contracție, la împîslire, iar unii agenți reducători se folosesc în operația de albire a lînii.

Agenții reducători atacă în mai mică măsură cheratina în comparație cu agenții oxidanți, iar rezistența fibrei nu este mult afectată. Cei mai mulți agenți reducători atacă legătura cistinică, scindînd-o.

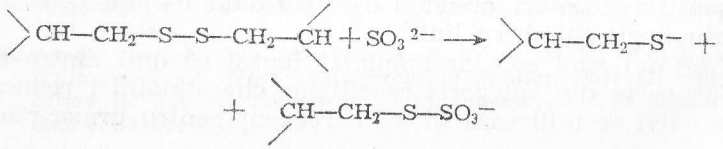
Substanțele reducătoare folosite în industria chimică a lînii aparțin atît substanțelor anorganice, cît și substanțelor organice.

11.1. ACȚIUNEA AGENȚILOR REDUCĂTORI ANORGANICI

În această categorie de compuși se includ reducători clasici ca : bioxidul de sulf, sulfitul și bisulfitul de sodiu, tiosulfatul de sodiu, hidrosulfitul de sodiu etc. Prin introducerea în soluție apoasă, bioxidul de sulf trece parțial în acid sulfuros, stabilindu-se un echilibru :

$$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3$$

Atît în cazul bioxidului de sulf, cît și în cazul sulfitului sau bisulfitului, anionul SO_3^{2-} este agentul cel mai important care acționează asupra legăturii cistinice din cheratină. Tratînd fibrele cheratinice cu soluții de sulfit și bisulfit, la temperatura de 50° s-a constatat că lanțurile proteice încorporează resturi de acid S-cistein-sulfonic [11.1]. Reacția dintre acești agenți reducători și legătura disulfurică, duce la formarea de săruri ale acidului S-cistein-sulfonic și ale cisteinei, conform schemei :

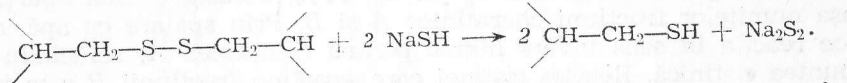


Este interesantă desfacerea punții cistinice în grupe simetrice prin utilizarea sulfitului în prezență de ioni de cupru ; reacția are loc după schema următoare : [2.20].

$$-CH_2-S-S-CH_2- + 2\ Cu^{2+} + 2\ SO_3^{2-} \longrightarrow 2\ -CH_2-S-SO_3^- + 2\ Cu^{2+}$$

Puntea cistinică poate fi ușor scindată și de către sulfura de sodiu. Deoarece reacția are loc în mediu apos, se petrece mai întîi hidroliza sulfurii de sodiu, iar hidrosulfura rezultată reacționează cu gruparea disulfurică ; au loc reacțiile :

$$Na_2S + H_2O \rightleftharpoons NaSH + NaOH.$$

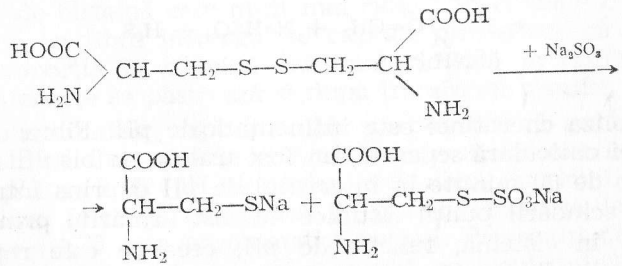


Sulfitul de sodiu este agentul reducător cel mai frecvent folosit în albirea reductivă a lînii.

Acțiunea reducătoare a bisulfitului se explică prin proprietatea sa de a se oxida foarte ușor, trecînd în bisulfit :

$$NaHSO_3 + 1/2\ O_2 \longrightarrow NaHSO_4.$$

În această reacție atomul de sulf trece în starea de oxidare hexavalentă, după schema de oxidare : $S^{4+} - 2\ e \longrightarrow S^{6+}$, iar substanța ce se reduce va primi acești doi electroni, respectiv : $O + 2\ e \longrightarrow O^{2-}$. Efectul albirii cu sulfit nu este însă prea durabil. Concomitent cu acțiunea de albire, prin reducerea pigmenților care însoțesc lîna, sulfitul acționează și asupra cheratinei și în mod deosebit asupra cistinei. Prin acțiunea sulfitului de sodiu asupra cistinei rezultă cistein—S—sulfonatul de sodiu și mercaptida sodată a cisteinei, după schema :



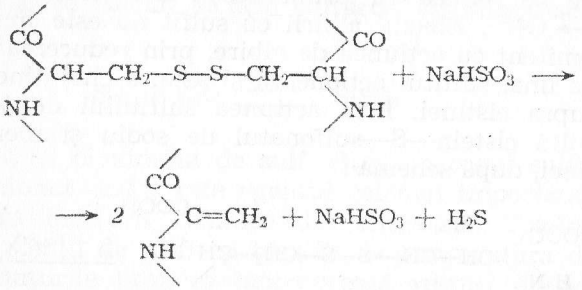
Deci în prezența sulfitului de sodiu are loc o reacție de sulfitoliză, a cărei echilibru depinde de prezența sulfitului. Dacă sulfitul se îndepărtează din mediul de reacție, echilibrul se schimbă,

dirijîndu-se spre stînga, deci cu refacerea legăturii disulfurice [11.2]. Prin sulfitoliză, lîna devine mai reactivă decît lîna netratată, ceea ce se va reflecta în operațiile de vopsire.

Reacția de scindare a punții cistinice în prezența sulfitului decurge mai bine la $pH = 5,5$.

Mai mulți autori au ajuns la concluzia că în reacția cu sulfitul sau bisulfitul de sodiu, există fracțiuni proteice ale lînii a căror cistină reacționează mai ușor, decît cistina altor fracțiuni [11.3]. Astfel, Carter, Middlebrook și Phillips au găsit că odată cu creșterea concentrației în bisulfit, cantitatea de cistină care reacționează atinge un maximum în jur de 50%; această cistină aparține așa numitelor fracțiuni cheratinice *A* și *B*. Prin spălare cu apă, are loc reacția în sens invers numai pentru fracțiunea *A*, refăcîndu-se puntea cistinică. Reacția cistinei care aparține fracțiunii *B* este ireversibilă. Dacă reacția cu bisulfitul se execută în prezența sulfatului dimetilic, fenomenul de reversibilitate nu mai apare, deoarece grupările mercaptanice eliberate se blochează prin metilare.

Phillips și colaboratorii au găsit că cealaltă jumătate din cistina lînii nu este ușor atacată de bisulfit; această cistină rezistentă se găsește în fracțiunile *C* și *D*. După unele păreri, fracțiunea *C* nu reacționează deloc cu bisulfitul [11.4], iar fracțiunea *D* reacționează la temperaturi mai ridicate, după schema:



Sulfitoliza cheratinei este influențată de *pH*. Fibra de lînă și fracțiunea ei cuticulară separată, au fost tratate cu bisulfit de sodiu la 25°, timp de 60 minute în intervalul de *pH* cuprins între 3 și 7. Rezultatele scindării punții cistinice au fost urmărite prin variația conținutului în cisteină, funcție de *pH*, ceea ce este reprezentat prin curbele din figura 42.

Curba *a* din figura 42 reprezintă variația conținutului în cisteină din fibra întreagă tratată cu bisulfit, iar curba *b* reprezintă același fenomen în cazul fracțiunii cuticulare, tratată cu bisulfit. Se

observă clar din aceste curbe că apar două maxime pentru fiecare, la valori de *pH* foarte apropiate. Primul maxim apare la $pH = 3,25—3,5$ și al doilea la $pH = 4,75—5,5$ [11.6]. Faptul că

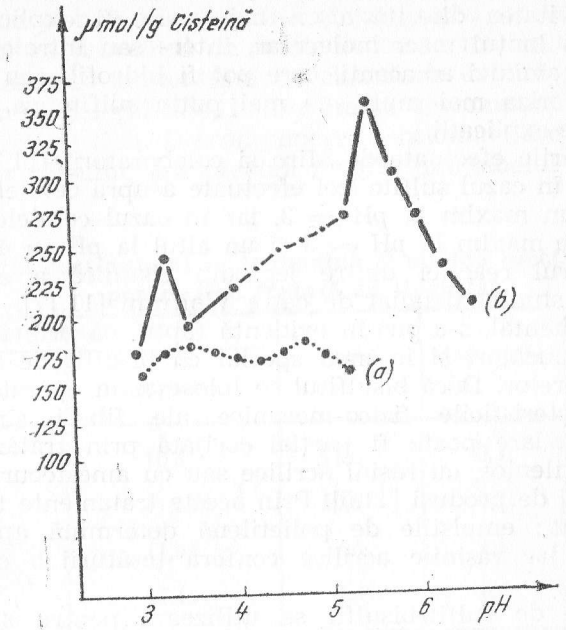


Fig. 42. Variația conținutului în cisteină, funcție de *pH*.

procentul de cisteină este mult mai ridicat în celulele cuticulare, în comparație cu fibra întreagă, se explică prin aceea că în lîna netratată proporția în cisteină este mai ridicată în cuticulă; sensul acestei diferențe se păstrează și după tratare cu bisulfit.

Din rezultatele experimentale se observă că gradul de reducere a cistinei din celulele cuticulare este mai mare la $pH = 5,5$ decît la $pH = 3,25$ (*pH*-ul pentru cele două maxime), în timp ce pentru fibra întreagă cantitatea de cisteină formată la $pH = 3,5$ și la $pH = 4,75$ este aproximativ aceeași. Procentul de cistină totală din fibra întreagă care reacționează cu bisulfitul de sodiu este de 33,7% la $pH = 3,5$ și de 33,6% la $pH = 4,75$, în timp ce pentru cuticulă aceste procente sînt de 29,8% la $pH = 3,25$ și de 43,1% la $pH = 5,5$. Aceste rezultate duc la interpretarea că există o pro-

porție mai ridicată de cistină reactivă în cuticulă, în comparație cu fibra întreagă. Acest „tip" de cistină are o reactivitate mai mare la *p*H-uri mai ridicate. Este interesant de notat că și în cazul părului omenesc, cercetările duc la aceleași observații.

Reactivitatea diferită a cistinei, poate fi explicată fie prin poziția ei în lanțul macromolecular, inter- sau intralanț, fie datorită acizilor aminici adiacenți, care pot fi hidrofili sau hidrofobi și deci pot favoriza mai mult sau mai puțin sulfitoliza. Probabil se pot da și alte explicații.

Cercetările efectuate de Miro și colaboratorii [11.7] au dus la concluzia că în cazul sulfitolizei efectuate asupra celulelor ortocorticale, apare un maxim la *p*H = 3, iar în cazul celulelor paracorticale apare un maxim la *p*H = 3 și un altul la *p*H = 4,5.

Echilibrul reacției dintre legătura cistinică a cheratinei și sulfit a fost studiat detaliat de către Wolfram [11.17].

Experimental, s-a pus în evidență faptul că prin tratarea lînii cu agenți reducători și în mod special cu bisulfit de sodiu, scade rezistența fibrelor. Dacă bisulfitul se folosește în operația de fixare a lînii, caracteristicile fizico-mecanice ale fibrei sînt afectate. Această degradare poate fi parțial corijată prin tratarea lînii cu emulsii polietilenice, cu rășini acrilice sau cu amestecuri din aceste două categorii de produși [11.5]. Prin aceste tratamente tușeul fibrei este modificat : emulsiile de polietilenă determină apariția unui tușeu suplu, iar rășinile acrilice conferă țesăturii o oarecare rigiditate.

Soluțiile de sulfit-bisulfit se utilizează pentru sporirea rezistenței la contracție a lînii, totuși acest efect este destul de moderat [11.8].

Sulfitul de cupru în soluții ușor alcaline, aduse cu ajutorul hidroxidului de amoniu la *p*H = 10,1, determină apariția în fibra de lînă a proprietăților de reducere a contracției. Tratarea lînii se face și în prezența clorurii de sodiu. Cercetările au arătat că în absența clorurii de sodiu se obține o bună rezistență la contracție prin tratarea lînii cu o soluție de 6% sulfat de cupru cristalizat și 10% sulfit de sodiu (procentele se raportează la greutatea lînii). Cînd tratarea se face în soluții de clorură de sodiu, se obțin rezultate mai bune, folosind concentrații mai joase în reactivi. Astfel, cele mai bune rezultate în prezența clorurii de sodiu, se obțin prin folosirea unei soluții de 4% sulfat de cupru cristalizat și 5,5% sulfit de sodiu, ambele procente fiind raportate la cantitatea de material fibros [11.9].

Tiosulfatul de sodiu are proprietatea de a ataca gruparea cistinică a cheratinei, transformînd-o în legătură tioeterică [9.17]. Reacția se petrece în mediu alcalin (vezi 9.3.1). Rezultatele experimentale arată că formarea lantioninei depinde de temperatură. În timp ce temperatura soluției de tratare crește, crește și cantitatea de lantionină formată, dar nu este o corespondență directă între cantitatea de cistină transformată și cantitatea de lantionină apărută. Faptul că procentul de lantionină este mai mic decît ar rezulta din scăderea procentului de cistină se explică prin aceea că la temperaturi mai ridicate, lantionina se descompune parțial, chiar în timpul tratării lînii. Descompunerea lantioninei are loc și funcție de creșterea *p*H-ului, așa precum rezultă din tabelul 8. Datele din

Tabelul 11.8

Variația conținutului în lantionină și cistină funcție de *p*H, pentru lîna tratată cu tiosulfat

*p*H-ul soluției		Cistină %	Lantionină, %	Lantionină % din cistina degradată
Inainte de tratare	După tratare			
11,00	10,45	11,6	0,3	47
11,40	11,25	10,6	0,75	45
12,00	11,95	7,6	1,1	25
12,90	12,15	3,35	1,4	17

tabelul 8 indică variația conținutului de lantionină și cistină din lîna tratată la 45°, timp de 4 h, cu o soluție de tiosulfat 0,1 molară, la diferite valori de *p*H. Se observă că procentul de lantionină formată din cistină este mult mai ridicat la valori mai mici ale *p*H-ului. În mediu mai puternic alcalin și la aceeași concentrație de tiosulfat, lantionina formată se descompune [9.17].

Concentrația tiosulfatului influențează cantitatea de lantionină formată, așa precum rezultă din tabelul 9.

Datele din tabelul 9 indică variația conținutului în cistină și lantionină din lîna tratată la 45°, timp de 4 ore, cu o soluție de hidroxid de sodiu *N*/500 și cantități diferite de tiosulfat. Este convingător faptul că prin ridicarea concentrației în tiosulfat, cantitatea de lantionină formată, crește, iar degradarea cistinei este mai accentuată. Toate rezultatele susțin că lantionina se formează din

Tabelul 11.9

Variația conținutului în lantionină și cistină din lîna tratată cu NaOH N/500 și cu diferite cantități de tiosulfat de sodiu

Concentrația în tiosulfat	*p*H-ul soluției		Cistină %	L. ntionină %
	înainte de tratare	după tratare		
0,01 M	11,4	11,0	11,3	0,1
0,1 M	11,4	11,25	10,6	0,75
1,0 M	11,2	10,9	10,2	0,8

cistină prin acțiunea tiosulfatului, printr-un mecanism de substituție nucleofilă, în conformitate cu următoarea schemă de reacție :

$$R{-}S{-}S{-}R_1 + S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons R{-}S{-}S_2O_3^- + R_1{-}S^-$$

$$R{-}S{-}S_2O_3^- + R_1{-}S^- \longrightarrow R{-}S{-}R_1 + S{-}S_2O_3^{2-}$$

Hidrosulfitul de sodiu este cunoscut ca un agent de albire a lînii, încă din secolul trecut. Albirea lînii se poate realiza cu hidrosulfit, în soluție apoasă la 35°. Prin solvirea hidrosulfitului în apă se formează bisulfitul, încît se poate accepta că acțiunea chimică a hidrosulfitului este identică cu a bisulfitului, cheratina suferind aceleași modificări [11.2]. Acțiunea reducătoare a hidrosulfitului se explică prin următoarea reacție chimică :

$$2\ Na_2S_2O_4 + 2\ H_2O + O_2 \longrightarrow 4\ NaHSO_3$$

În această reacție se observă cu ușurință proprietatea de a se oxida a hidrosulfitului, deci de a pierde electroni, după schema :

$$S_2O_4^{2-} - 2\ e + 2\ OH^- \longrightarrow 2\ HSO_3^-$$

Electronii eliberați sînt legați de oxigen, respectiv de substanța care se reduce :

$$O + 2\ e \longrightarrow O^{2-}.$$

Conținutul în cistină a lînii tratată cu hidrosulfit este mai mic decît la lîna netratată. Este de notat faptul că lîna tratată cu hidrosulfit își schimbă comportarea și la vopsire. În timpul procesului de vopsire, conținutul în cistină din lîna tratată cu hidroxid scade în mod simțitor [11.13].

11.2. ACȚIUNEA AGENȚILOR REDUCĂTORI ORGANICI

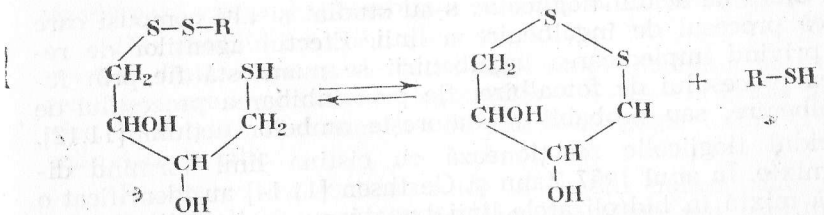
Din grupa agenților reducători organici fac parte tiolii, tioacizii, tioglicolatul de amoniu, alchilfosfinele etc. Unii din această categorie de compuși conferă lînii o rezistență mai bună la contracție și împîslire.

Tiolii acționează asupra cheratinei prin reducerea legăturilor cistinice. Dacă lîna degresată și uscată se tratează cu diferiți tioli la 50—60°, timp de 24 h, folosind soluții 0,5 N, cu *p*H = 2, se constată pierderi în greutate a lînii variind între 10 și 41%. Dacă se ridică concentrația soluțiilor de tioli pînă la 10—15 *N*, lîna se dizolvă complet [11.10]. În general, cantitatea de lînă dizolvată depinde de temperatură, durata de tratare, valoarea *p*H-ului, de natura tiolului și de conținutul în acizi sau săruri în soluția folosită.

Reducerea completă a legăturii cistinice din cheratina lînii prin tratare cu tioli, este dificil de realizat. Leach și colaboratorii au arătat că se poate reduce puntea cistinică din cheratină, pe cale electrolitică, prin adăugare de mici cantități de tioli. La *p*H = 9 reducerea este totală, iar la *p*H = 7 reducerea este de peste 90% [11.11].

Un agent reducător, tiolic, mai puțin cunoscut este 1,4-ditioeritritolul (2,4-ditio-2,3-butandiolul). Acest compus reacționează cu grupa —S—S— după următorul mecanism :

$$R{-}S{-}S{-}R + HS{-}CH_2{-}(CHOH)_2{-}CH_2{-}SH \rightleftharpoons R{-}SH + R{-}S{-}S{-}CH_2{-}(CHOH)_2{-}CH_2{-}SH$$



S-a pus în evidență faptul că 2,4-ditio-2,3-butandiolul este un reducător energic al punții cistinice. Folosit în exces, acest compus are proprietatea de a reduce complet legătura cistinică a lînii în mai puțin de 10 h, la temperatura camerei. Cercetări detaliate, bazate pe folosirea acestui compus și analize de conținut în legături cistinice, au dus la concluzia că 85% din legăturile —S—S— sînt mult mai accesibile la reducere.

Tio-acizii ca : acidul tioglicolic, acidul 2-mercapto-propanoic, acidul S-etil-tioglicolic și N-acetil-cisteina, au proprietatea de a mări rezistența lînii albită optic, față de îngălbenirea produsă de razele solare. Și alți compuși cu sulf manifestă o astfel de proprietate. Cel mai bun efect în această direcție îl are acidul tioglicolic. Esterificarea sau substituția grupei tiolice, face să dispară sau reduce eficiența acidului tioglicolic. Practic, esterii acidului tioglicolic nu au nici o acțiune privind ameliorarea rezistenței lînii la îngălbenire, iar S-alchil-derivații acestui acid sînt eficienți numai cînd grupa alchil este mică. De exemplu acidul S-etil-tioglicolic are oricare eficiență, în timp ce acidul S-lauril tioglicolic este complet inactiv [5.34].

În seria omoloagă a mercapto-acizilor, capacitatea de protejare a lînii la îngălbenire scade cu creșterea distanței dintre grupele tiolice și carboxilice. Astfel, în timp ce acidul tioglicolic este cel mai bun, acidul mercapto-propanoic are o acțiune moderată, iar acidul mercapto-butanoic are un efect slab.

Mecanismul prin care aceste substanțe inhibă procesul de îngălbenire este obscur. Probabil efectul se bazează pe acțiunea antioxidantă pe care o au mai mulți compuși cu sulf. Faptul că moleculele care au grupele carboxilice și mercaptanice mai apropiate, sînt mai eficace, duce la următoarea interpretare : atomul de sulf din aceste molecule avînd o densitate electronică mai mică datorită atracției electronilor de către gruparea carboxilică, poate manifesta o acțiune sporită de distrugere a hidroperoxizilor. Acești hidroperoxizi și radicali liberi hidroxilici apar ca inițiatori ai procesului de fotoîngălbenire a lînii.

În afară de acidul tioglicolic, s-au studiat și alți compuși care împiedică procesul de îngălbenire a lînii. Efectul agenților de reducere privind împiedicarea îngălbenirii se manifestă fie prin favorizarea procesului de fotoalbire, fie prin inhibarea procesului de fotoîngălbenire, sau probabil se datorește ambelor acțiuni [11.12].

Acidul tioglicolic reacționează cu cistina lînii formînd disulfuri mixte. În anul 1957 Zahn și Gerthsen [11.14] au identificat o disulfură mixtă în hidrolizatele lînii tratată cu acid tioglicolic. S-a propus că o astfel de disulfură se poate forma după următorul mecanism :

$$L—CH_2—S—S—CH_2—L + HS—CH_2—COOH \longrightarrow$$
$$\rightarrow L—CH_2—S—S—CH_2—COOH + L—CH_2—SH$$

$$L—CH_2—S—S—CH_2—COOH + H_2O \longrightarrow HOOC—\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}—CH_2—S—S—CH_2—COOH$$

Asquith și Puri [11.15] au elaborat un studiu detaliat a acțiunii acidului tioglicolic asupra cistinei lînii. Ei au constatat că legătura cistinică din lînă reacționează mult mai repede decît cistina liberă. Cantitatea de disulfură mixtă formată, este influențată de *p*H. Din hidrolizatele lînii tratată cu acid tioglicolic, au fost izolați și alți acizi aminici ca : *S*-carboxi-metil-cisteină, lizinoalanină și lantionină.

Prin reducerea punții cistinice cu acid tioglicolic, se modifică comportarea fibrei de lînă la umflare în acid formic. Umflarea are loc atît longitudinal, dar mai ales diametral și se intensifică cu scăderea conținutului în grupe —S—S— [11.21].

Tioglicolatul de amoniu în soluții apoase sau etanolice manifestă acțiuni de ameliorare a rezistenței la contracție a fibrei de lînă [11.8]. Spălarea preliminară a țesăturii cu etanol, crește eficiența tioglicolatului de amoniu. Acțiunea tioglicolatului se rezumă probabil la atacul legăturii cistinice.

Tratarea lînii cu tioglicolat de amoniu în soluții de clorură de sodiu, determină scăderea proprietăților de împîslire, cu condiția ca timpul de tratare să fie scurt. Dacă timpul de tratare se prelungește, proprietățile de împîslire a lînii tind să se restabilească [11.16]. Proprietățile fricționale ale fibrei depind de durata tratării lînii cu soluții de tioglicolat și alte substanțe manifestă un efect similar; este cazul mercapto-etanolului.

Fosfinele au acțiuni reducătoare asupra legăturii cistinice, din cheratina lînii. Acțiunea fosfinelor terțiare și în mod deosebit reacția clorurii de tetra-hidroximetil-fosfoniu cu cheratina, a fost studiată în detaliu [11.18]. Această substanță adaugată soluțiilor de vopsire accelerează viteza de absorbție a coloranților de către fibre.

Din studiile întreprinse de Jenkins și Wolfram [11.19] asupra reacției dintre clorura de tetra-hidroximetil-fosfoniu și cheratină rezultă că are loc reducerea legăturilor —S—S— la grupe mercaptanice. În condiții mai energice de reacție se poate forma și acid tiazolin-4-carboxilic.

Reducerea legăturii cistinice la funcții tiolice poate avea loc prin tratarea lînii și cu alte fosfine ca trifenil sau trietilfosfina și tris-(dietilamino-metil)-fosfina $[(C_2H_5)_2NCH_2]_3$ P etc.

Cercetările întreprinse de Sweetman [11.20] au arătat că prin acțiunea diferitelor fosfine asupra lînii, afară de reducerea legăturii cistinice la grupe tiolice, poate să se formeze și lantionină. Din studiul hidrolizatelor lînii tratată cu fosfine se trage concluzia că aceste substanțe modifică și alți acizi aminici ca lizina, tirozina, prolina și în mai mică măsură histidina și fenilalanina. Dintre toți

acizii aminici însă, cistina este modificată într-o proporție considerabil de mare.

Legăturile cistinice din cheratină pot fi reduse și prin tratarea lînii cu tributil-fosfina $(CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_3P$. Operația se desfășoară în soluție 50% propanol normal și la $pH = 7{,}6$. Grupele tiolice native și cele generate prin reducerea cistinei pot fi alchilate prin tratare cu 2-vinil-piridină, în același mediu. În acest mod cistina și cisteina preexistă, se transformă cantitativ în *S*-β-(2-piridiletil)-*L*-cisteină. Apariția acestui nou acid aminic în hidrolizatele lînii modificate, a fost confirmată prin sinteză independentă [11.22]. Modificarea cantitativă a grupelor tiolice din lîna redusă, permite determinarea precisă a cisteinei sau a cistinei prin reducerea ei în cisteină. Principiul dozării se bazează pe determinarea cromatografică și spectrală a acidului aminic nou format: *S*-β-(2-piridiletil)-*L*-cisteina.

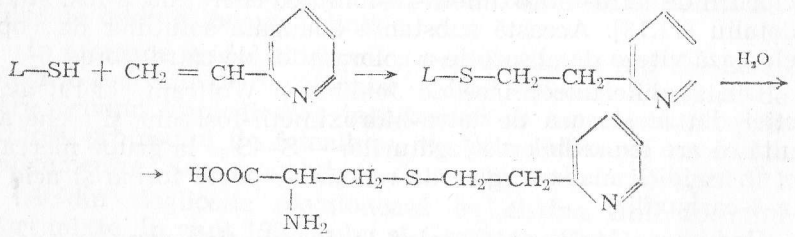
Reducerea lînii cu tributil-fosfină are loc după reacția:

$$L\text{—S—S—}L + n\ Bu_3P + H_2O \longrightarrow 2\ L\text{—SH} + n\ Bu_3PO$$

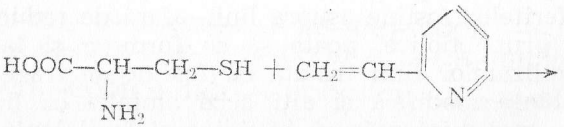
Determinările experimentale au arătat că reducerea ajunge la 95—98%. Prin repetarea reducerii și alchilării se ajunge la o reducere de 100%.

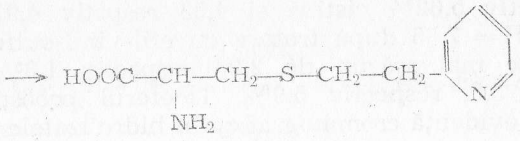
Formarea *S*-β-(2-piridiletil)-*L*-cisteinei din vinil-piridină și lîna redusă are loc după următoarea schemă:

$$L\text{—S—S—}L + n\ Bu_3P \xrightarrow{(H_2O)} 2\ L\text{—SH}$$



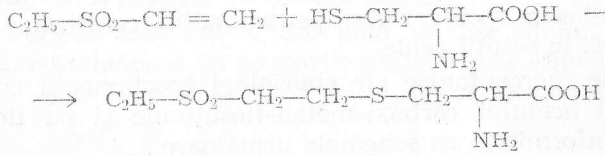
Confirmarea structurii acestui acid aminic s-a făcut prin sinteza directă, plecîndu-se de la cisteină și vinilpiridină:



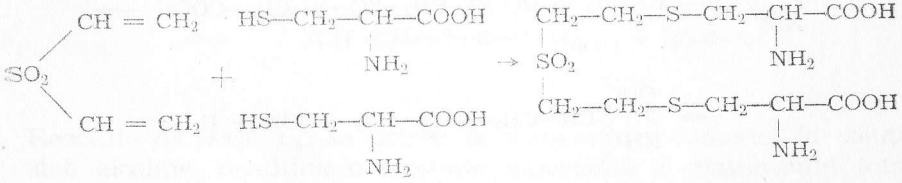


11.3. REACȚII CARACTERISTICE ALE CHERATINEI REDUSE

Una dintre reacțiile caracteristice ale lînii tratată reductiv constă în adiția grupei mercaptanice la dubla legătură. Un exemplu îl constituie reacția de adiție la vinil-piridină, a cărui mecanism s-a indicat mai sus. Grupa tiolică reacționează asemănător și cu vinil-sulfonele. Experimentări făcute cu cisteină au arătat că vinil-sulfonele în soluții alcaline slabe reacționează foarte repede cu grupele tiolice, rezultînd produși de adiție. În cazul etil-vinil-sulfonei și cistinei rezultă un tioeter mixt, după reacția:



Divinil sulfona adiționează două molecule de cisteină, rezultînd un bistioeter:

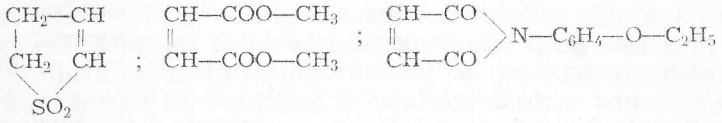


Lîna redusă reacționează în mod similar și repede cu aceste vinil sulfone. Reacția are utilizări analitice. Divinil-sulfona poate reacționa și cu grupele aminice libere din lînă [11.23]. Reacția divinil sulfonei cu grupele tiolice decurge cu viteză foarte ridicată și poate duce la reticularea cheratinei. Prin reducerea legăturii disulforice și tratarea cu divinil-sulfonă, se substituie puntea cistinică prin compuși tioeterici stabili.

Prin tratarea lînii reduse cu vinil-sulfone, conținutul în sulf total crește. Lîna redusă cu 2-mercaptoetanol sau cu acid tioglicolic la $pH = 5{,}1$, după tratare cu etil-vinil-sulfonă conține numai

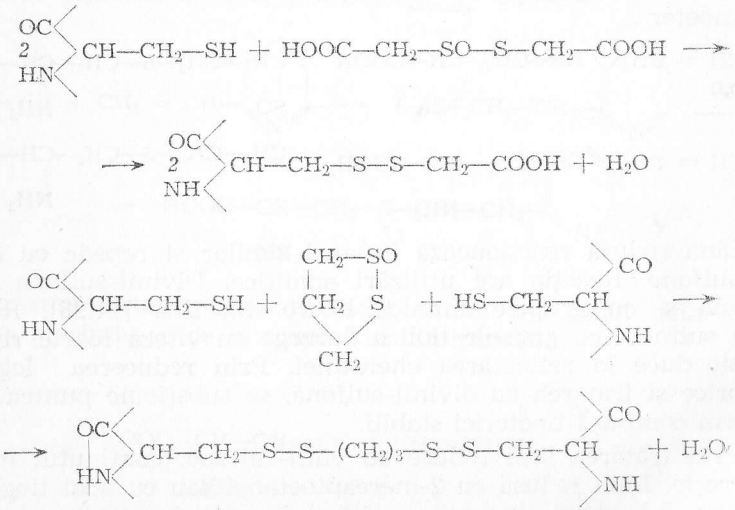
5,95%, respectiv 5,62% cistină și 4,53 respctiv 4,91% sulf. Prin reducere la *p*H = 7,65 după tratare cu etil-vinil-sulfonă conținutul în cistină este mai scăzut, de 2,28 respectiv 1,8%, iar sulfatul total este de 5,5, respectiv 5,9%. Tioeterul proaspăt format se poate pune în evidență cromatografic din hidrolizatele liniei.

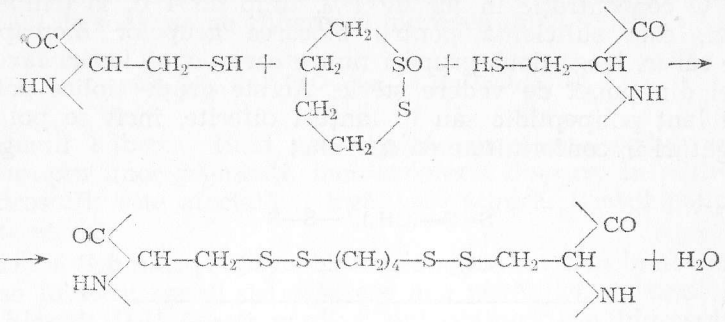
Și alți compuși nesaturați pot adiționa la legătura mercaptanică, ca de exemplu buten-sulfona, esterul dimetilic al acidului maleic și *N*-*p*-fenetol-maleinimida :



Buten-sulfona reacționează foarte încet cu grupele mercaptanice, esterul dimetilic al acidului maleic reacționează repede, iar reacția cu *N*-*p*-feneto.-malein-imida se petrece repede și la *p*H = 5,19. Ultimul produs se poate folosi pentru adiții cantitative la grupa mercaptanică, în soluții acide.

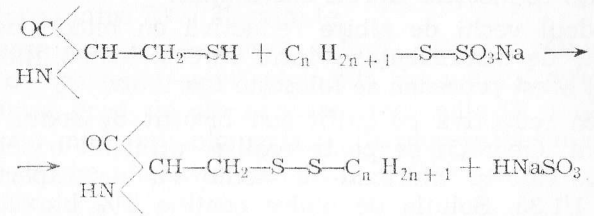
Grupele mercaptanice ale cheratinei reacționează cu carboxi-metil-esterul acidului carboxi-metan-tiosulfonic și cu tio-sulfoxizi ciclici, în conformitate cu schemele următoare :



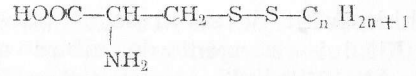


Astfel de reacții decurg în condiții foarte blînde și nu modifică structura fibrei. Conținutul în sulf total crește și se formează noi legături transversale. Prin reducerea punții cistinice și tratare cu tiosulfoxizi ciclici se înlocuiesc legăturile de disulfură din cheratina negativă cu grupele de bis-disulfură.

Tiosulfații alchilici cu doi pînă la șase atomi de carbon în moleculă, reacționează cu grupările tiolice, după schema :

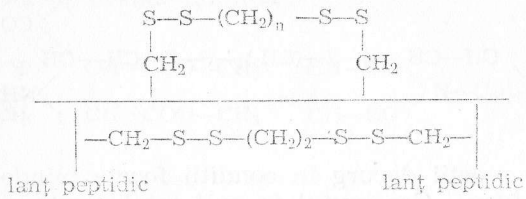


Reacțiile de acest tip se petrec la temperatura camerei, în soluții slab alcaline, rezultînd o creștere importantă a conținutului total de sulf în fibră. Prin hidroliza acidă rezultă disulfuri nesimetrice, de forma :



Grupele tiolice ale liniei reacționează și cu săruri bifuncționale ale polimetilen-ditiosulfatului, de forma: $NaO_3S—S—(CH_2)_n—S—SO_3Na$ în care n = 2 ; 3 ; 4 [11.23]. Reacțiile decurg în mediu ușor alcalin iar viteza de reacție depinde de concentrația în sarea

dublă. O concentrație în jur de 1%, timp de 4 h, la temperatura camerei, este suficientă pentru blocarea grupelor mercaptanice. Aceste săruri leagă două grupări tiolice care ocupă locuri favorabile reacției din punct de vedere steric. Aceste grupe tiolice pot fi în același lanț polipeptidic sau în lanțuri diferite, încît se pot forma noi legături în conformitate cu schema :



11.4. ALBIREA REDUCTIVĂ A LÎNII

Principiul albirii reductive este fundamentat pe proprietatea unor substanțe de a distruge prin reducere o parte din pigmenții sau coloranții ce însoțesc fibrele cheratinice.

Procedeul vechi de albire reductivă cu bioxid de sulf, prezintă o serie de insuficiențe, printre care și instabilitatea gradului de alb, încît acest procedeu se folosește foarte rar.

Albirea reductivă cu sulfit sau bisulfit de sodiu se folosește mai frecvent. Operația se poate realiza, utilizînd o soluție apoasă de bioxid de sulf și hidroxid de sodiu cu un raport molar de 1/1,22 sau 1/1,35. Soluția de albire conține 2% bioxid de sulf și are *p*H-ul = 6,8. La rece operația durează 24 h, dar la temperatura de 50° sînt suficiente numai 2 h [11.2].

Efectul albirii cu sulfit nu este durabil. Gradul de alb obținut scade treptat, apărînd un ton gălbui, existent înainte de albire. Pentru îndepărtarea urmelor de bioxid de sulf pe care materialul fibros îl poate reține, se aplică un tratament oxidant.

Albirea cu hidrosulfit de sodiu se practică suficient de des. Utilizarea hidrosulfitului ca agent de albire a fost propusă în anul 1878 de către H. Kallab. În efectuarea practică a operației de albire se folosește o concentrație de 5 g/l hidrosulfit și un raport de flotă de 1/30. Se lucrează la temperatura de 35—40°, *p*H-ul soluției de albire fiind de 3,5 [11.24]. Se poate folosi și o concentrație de 4 g/l hidrosulfit, lucrîndu-se la temperatura de 45—50°.

Prin introducerea hidrosulfitului în apă are loc formarea bisulfitului de sodiu și se eliberează hidrogen după schema :

$$Na_2S_2O_4 + 2\ H_2O \longrightarrow 2\ NaHSO_3 + H_2$$

Hidrogenul eliberat, fiind activ, poate manifesta acțiuni reducătoare asupra unor pigmenți, încît colorația dispare. În albirea lînii cu hidrosulfit este afectată și legătura cistinică. Lanțul polipeptidic nu este atacat.

După Schmidt [11.25] albirea reductivă duce la bune rezultate, dacă se folosesc agenți de reducere mai puternici, de tipul *Blankit D* și *Blankit DA*. Acești produși sînt obținuți din hidrosulfit stabilizat, iar acțiunea lor este mai energică în prezența unor activatori speciali. *Blankitul DA* se diferențiază de *Blankitul D* prin aceea că el conține un produs de albire optică și poate fi folosit pentru albirea lînii și poliamidelor.

Albirea cu *Blankit D* și *Blankit DA* se realizează la *p*H mai mic decît 3. Rezultate bune se obțin folosind o concentrație în produs de albire de 7—10 g/l, la un pH = 2,5 — 2,7 dat de acidul formic. Temperatura și durata operației variază invers proporțional între ele, respectiv temperatura poate varia între 75 și 90°, iar durata de lucru între 70 și 30 minute.

Deoarece coloratia naturală a lînii, obișnuit gălbuie, este determinată de prezența unor pigmenți de natură diferită, pentru obținerea unui grad de alb avansat este indicată o albire combinată. În acest mod unii pigmenți se decolorează prin reducere, iar alții prin oxidare. Albirea reductivă trebuie să precedă pe cea oxidativă.

BIBLIOGRAFIE

11.1. Speakman, P. T. *Mecanism of the Reaction between Cystine in Keratine and Sulphite/Bisulphite Solution.* Biochem. Biophys. Act. 25, 1957, p. 347.

11.2. Zahn, H. *Chemische Veränderungen von Wolle beim Waschen, Dampfen und Bleichen.* Textil-Rundschau, 19, 11, 1964, p. 573.

11.3. Wood, C. *The Reaction of Bisulphite with Wool. I. Analysis of sulphited Wool, with a Note on the Methods Applicable to Fabrics Treated with Monoethanolamine Sulphite.* J. Text. Inst., 55, 5, 1964, p. T. 261.

11.4. Iancu, Fl., Wagner, I., Solomon, I. *Albirea fibrelor de lînă pentru tricotaje.* Industria textilă, 14, 9, 1963, p. 398.

Capitolul XII

ACȚIUNEA SUBSTANȚELOR ORGANICE ASUPRA LINII

Substanțele organice care interacționează cu lîna aparțin celor mai diferite clase de compuși, începînd cu hidrocarburi și derivați halogenați, pînă la compuși cu funcții mixte și compuși heterociclici. Mulți dintre acești compuși organici au importanță tehnică, alții sînt limitați numai la utilizări de laborator.

12.1. ACȚIUNEA HIDROCARBURILOR ȘI A DERIVAȚILOR HALOGENAȚI

Hidrocarburile și în special hidrocarburile saturate nu pot avea nici o acțiune chimică asupra lînii. Această inactivitate se explică prin însăși caarcterul chimic al hidrocarburilor saturate, caracter parafinic. Hidrocarburile care au proprietatea de a fi solvenți pot degresa lîna. Se pot folosi benzenul, eterul de petrol și alte fracțiuni. Utilizarea lor însă este foarte redusă, datorită inflamabilității. Se pot folosi unele hidrocarburi pentru determinarea densității lînii. Se cunosc rezultate obținute prin folosirea benzenului, *n*-hexanului, *n*-heptanului, *n*-octanului și decanului, precum și a decalinei [12.56].

Juze și colaboratorii [12.1] au elaborat o metodă de extracție a lanolinei cu ajutorul propanului sau a amestecului de propan cu propilen. Aceste gaze comprimate la o presiune de peste 100 atmosfere sînt solvenți buni pentru unele substanțe. În acest amestec se dizolvă lanolina, în timp ce alți componenți ce însoțesc „grăsimea" lînii, nu se dizolvă. Extracția lanolinei din „grăsimea" lînii s-a efectuat cu o fracțiune de propan-propilenă alcătuită din: 0,2% etilenă, 10% etan, 1,3% propilenă, 83,1% propan și 5,4% butan. S-a extras 69% din lanolină, care corespunde prin proprietățile sale lanolinei cosmetice.

Derivații halogenați sînt foarte mult folosiți în chimia și tehnologia lînii. Unii dintre acești compuși se folosesc ca solvenți pentru degresarea și spălarea lînii, alții servesc pentru reticularea cheratinei sau pentru determinarea unor grupări funcționale.

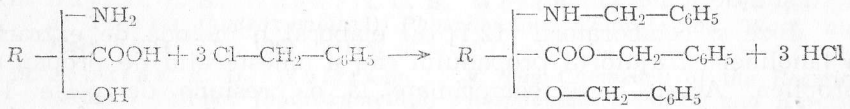
Dintre derivații halogenați, produșii neinflamabili ca tricloretilena și teraclorura de carbon se pot utiliza pentru spălarea și

degresarea lînii. Spălarea cu solvenți prezintă avantajul că, pe lîngă posibilitatea de recuperare a lanolinei, nu duce la supracontractarea fibrei, efect care apare la spălarea în mediu apos. Tetraclorura de carbon, avînd momentul electric nul, este un solvent foarte indicat pentru degresarea lînii.

Creșterea prețului apei și unele dezavantaje ale spălării în mediu apos, explică tendința utilizării pe scară mai largă a unor solvenți organici în finisarea lînii. Din cercetarea unui număr mare de solvenți organici rezultă că tricloretilenul și percloretilenul dau cele mai bune rezultate [12.2]. Unii derivați halogenați se folosesc nu numai la spălare, ci au utilizări și în procesul de piuare, de reducere a contracției tricoturilor și țesăturilor de lînă etc. Pentru folosirea practică a solvenților se cunosc diferite instalații industriale și mașini care permit conducerea procese or tehnologice [12.3]. Astfel se cunosc instalații pentru curățire, degresare și spălare cu solvenți organici și în mod special cu percloretilen [12.4].

Clorura de benzil servește la benzilarea lînii, în prezență de trietanolamină drept catalizator. Reacția are loc în mediu alcoolic sau într-o soluție apoasă de acetonă în prezență de bicarbonat de sodiu. Lîna tratată cu clorură de benzil are o rezistență ridicată față de bacterii și o solubilitate mai mică în ureo-bisulfit, decît lîna crudă. De asemenea forța de întindere și rupere, crește, iar higroscopicitatea și solubilitatea în alcalii scad.

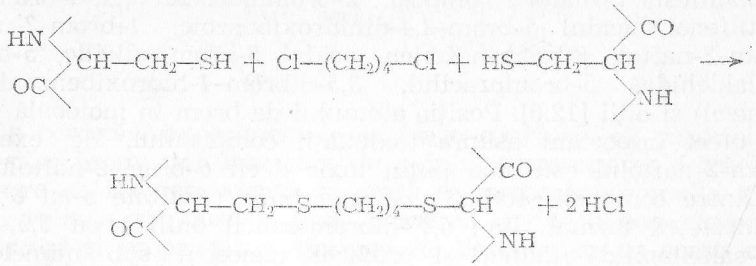
Se consideră că reacția de benzilare poate avea loc la grupările aminice, hidroxilice sau carboxilice :



Prin conducerea benzilării în mediu alcoolic s-a tras concluzia că alcoolul are și rol catalitic în afară de solvent al clorurii de benzil. Gradul de benzilare scade cu creșterea catenei alcoolului. În alcoolul metilic reacția de benzilare decurge cu cel mai bun randament în timp ce în alcooli cu catena mai lungă decît a *n*-propanolului, ca de exemplu în *n*-butanol sau *n*-octanol, randamentul benzilării lînii este slab [12.41]. Acest fapt se poate explica prin împiedicarea sterică ce apare în cheratină la penetrația moleculelor cu volum mai mare decît volumul moleculei de propanol. Se înțelege că alcoolului trebuie să i se atribuie rolul de transportor al moleculelor de agent de benzilare.

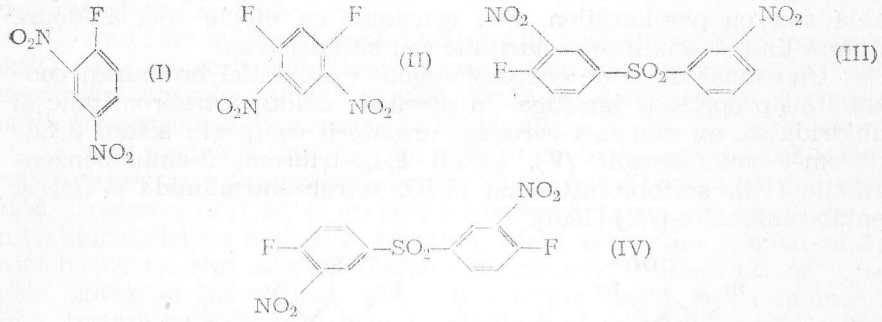
Un număr mare de compuși organici halogenați reacționează cu cheratina formînd noi legături transversale stabile. Astfel,

lîna redusă reacționează cu 1,4 diclorbutanul, formînd o nouă legătură transversală, după schema:

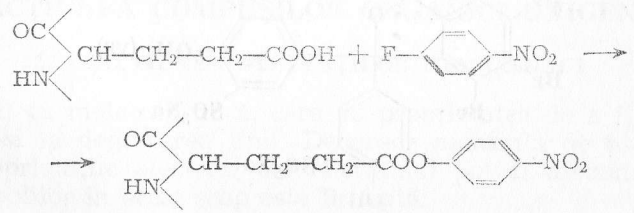


În mod identic pot reacționa și alți derivați dihalogenați.

Se cunoaște un număr mare de compuși organici fluorurați care reacționează cu cheratina, unii din ei putînd forma noi reticulări. Astfel de compuși sînt : fluordinitrobenzenul *(I)*, difluordinitrobenzen *(II)*, *p*-fluor-*m*,*m*′-dinitrodifenilsulfona *(III)*, *p*,*p*′-difluor-*m*,*m*′-dinitrodifenilsulfona *(IV)* și alții.



Acești compuși pot reacționa cu grupele tiolice, aminice, amidice, hidroxilice și carboxilice din catenele laterale ale lanțurilor polipeptidice [12.5]. De exemplu, dinitrofluorbenzenul poate reacționa cu lizina, tirozina, serina, cisteina ; cu gruparea carboxilică a acidului aspartic sau glutamic reacționează după schema :

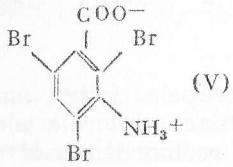


Diferiți compuși organici bromurați protejează lîna față de atacul unor insecte, fiind toxici pentru acestea. Astfel de proprietăți manifestă următorii compuși : *2*-bromhidrochinonă, *4*-brom-*3,5*-dimetilfenol, acidul *5*-brom-*2,4*-dihidroxibenzoic, *1*-brom-*2*-naftol, *6*-brom-*2*-naftol, β-brom-naftalen, acidul 5-brom-salicilic, 5-brom-salicilaldehida, 5-bromuracilul, *3,5*-dibrom-*4*-hidroxibenzonitrilul (bromacil) și alții [12.6]. Poziția atomului de brom în moleculă poate avea efect important asupra toxicității compusului, de exemplu 1-brom-2-naftolul este mai puțin toxic decît *6*-brom-*2*-naftolul.

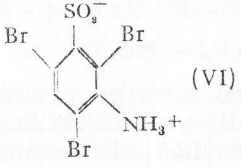
Dintre compușii studiați cele mai bune rezultate s-au obținut cu amestecul format din : *5,4'*-dibrom-salicil anilidă cu *3,5,4'*-tribrom-salicilanilidă *(diafen)* și produsul cunoscut sub numele de bromadon. Trebuie menționat faptul că și *D.D.T.-ul* sub formă de emulsie se poate utiliza contra moliilor.

Se cunosc compuși cu brom care conferă lînii proprietăți ignifuge, cum sînt acidul tetrabromftalic și anhidrida sa [12.7]. Astfel de compuși se pot aplica concomitent cu operația de vopsire, înaintea vopsirii sau după efectuarea procesului de vopsire a lînii. Acțiunea ignifugă imprimată lînii se menține și după spălare cu apă caldă sau cu percloretilen. S-a constatat că efecte asemănătoare conferă lînii și acidul tetraclorftalic sau anhidrida sa.

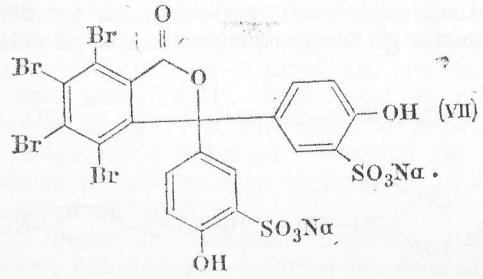
Un număr mare de compuși organici aromatici bromurați conferă lînii proprietăți ignifuge. În afară de acidul tetrabromftalic și anhidrida sa, au mai fost cercetați următorii compuși : acidul *2,4,6*-tribrom-*3*-aminobenzoic *(V)*, acidul *2,4,6*-tribrom, *3*-aminobenzensulfonic *(VI)*, sulfobromftaleina *(VII)*, tetrabromftalimida *(VIII)* și pentabromfenolul *(IX)* [12.8].



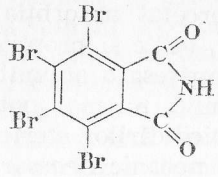
(V)



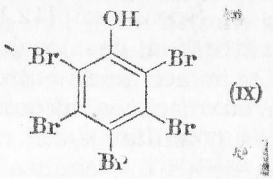
(VI)



(VII)



(VIII)



(IX)

Din cercetări experimentale se trage concluzia că proprietatea compușilor bromurați aromatici de a inhiba propagarea flăcării în lînă, pare să fie dependentă în afară de prezența bromului și de natura acidă a compușilor. Prin creșterea acidității compușilor, se ameliorează și proprietățile ignifuge ale lînii tratate cu acești compuși ; astfel acidul tribrom-aminosulfonic conferă mai bune rezultate decît acidul tribrom-aminobenzoic ; de asemenea anhidrida tetrabrom-ftalică dă mai bune rezultate decît tetrabromfta'imida. Compușii care au însă grupe funcționale libere, fie aminice, fie carboxilice sau sulfonice, vor putea reacționa cu anumite grupe funcționale din catenele laterale ale cheratinei legîndu-se prin covalențe. Astfel acidul tribromaminosuccinic și acidul tetrabromftalic dau rezultate excelente.

Trebuie de subliniat faptul că și alți compuși chimici conferă lînii creșterea rezistenței la inflamare, cum sînt cloruri acide ale unor acizi organici [12.9] sau unii compuși anorganici de zirconiu, ca fluorozirconatul de potasiu [12.10] și alții.

Dintre derivații organici halogenați din seria compușilor heterociclici prezintă importanță pentru chimia lînii derivații de triazină. Tratarea lînii cu clortriazină afectează în special acizii aminici hidroxilici ca serina și treonina, afară de cistină ; acizii aminici bazici nu sînt atacați. Grupele cu caracter nucleofilic, ca grupele tiolice și hidroxilice, sînt mai reactive decît grupa aminică. Prin tratare cu clortriazine, proprietățile lînii se ameliorează ; astfel scade solubilitatea în uree-bisulfit, în alcalii și în acizi iar rezistența mecanică a fibrei crește [12.11]. Proprietățile tinctoriale nu se modifică.

12.2. ACȚIUNEA COMPUȘILOR ORGANICI OXIGENAȚI

12.2.1. ACȚIUNEA DERIVAȚILOR HIDROXILICI

Alcoolii cu moleculă mică, care au proprietatea de a fi solvenți se pot folosi la degresarea lînii. Deoarece molecula de alcool este polară, proprietățile electrice ale cheratinei pot fi afectate și utilizarea alcoolilor în acest scop este limitată.

Nicholls și Speakman [12.12] au cercetat absorbția alcoolilor primari de către lînă, ca alcoolul metilic, etilic și propilic. S-a pus în evidență că moleculele neutre, care depășesc o anumită mărime, comparabilă cu mărimea alcoolului propilic, nu mai pot pătrunde în fibră (fibră neumflată), din cauza împiedicărilor sterice. Această concluzie s-a dedus din analiza lucrului mecanic necesar întinderii fibrei cu 30%, în alcooli primari. S-a găsit că lîna are aceeași comportare mecanică în butanol normal și în pentanol normal, ca și în aer liber. Rezultă că acești alcooli nu produc umflarea fibrei. Acest fenomen poate avea o importanță practică deosebită dacă se pune problema unor acțiuni distructive numai la suprafața fibrei. Astfel, tratamentele alcaline aplicate în scopul obținerii de țesături și tricoturi necontractabile, dacă se fac în butanol-normal și white-spirit, degradează în mică măsură lîna.

Alcoolul absolut servește ca mediu de reacție pentru tratarea lînii cu iod, cînd acesta substituie hidrogeni din nucleul de tirozină rezultînd 3,5-diiodtirozină. Etanolul scade contracția prin împîslirea lînii.

În prezența acidului clorhidric drept catalizator, alcoolii se esterifică cu grupele carboxilice ale cheratinei sau reacționează cu grupele aminice libere. Astfel de reacții apar prin tratarea lînii cu metanol, etanol, *n*-propanol și *n*-butanol. Alcoolii cu moleculă mai mare reacționează în special cu grupele aminice. Lîna tratată cu *n*-propanol și *n*-butanol la 95° se îngălbenește, devine mai aspră și mai rigidă după piuare. Aceste efecte nu apar, dacă tratarea cu alcooli se face la 60° [12.13]. Prin tratarea cu alcooli crește capacitatea de împîsire a lînii.

Esterificarea grupelor carboxilice din lînă a fost realizată de către Alexander și colaboratorii, prin tratarea lînii în mediu acid, cu alcool metilic anhidru [12.14].

Edger și Simpson au arătat că prezența alcoolilor favorizează absorbția ionilor de aluminiu de către cheratină. Cercetările experimentale au pus în evidență faptul că alcoolul propilic normal are cel mai bun efect. Creșterea concentrației în n-propanol, determină creșterea cantității de aluminiu absorbit. Metanolul și etanolul au efect similar *n*-propanolului, în timp ce *n*-butanolul și alcoolul benzilic au efect mai scăzut [12.15].

S-a observat că prin tratarea lînii cu unii alcooli inferiori, scade conținutul în cistină și solubilitatea în uree-bisulfit. Eterul de petrol și alcoolii superiori propanolului nu scad această solubilitate.

Metanolul, etanolul, *n*-propanolul și mai puțin izopropanolul reduc solubilitatea lînii în uree-bisulfit, cea mai mare acțiune de reducere a solubilității avînd metanolul. Scăderea solubilității este mai accentuată cu creșterea temperaturii de tratare a lînii. Cu creșterea greutății moleculare a alcoolului solubilitatea lînii scade mai puțin. În timpul tratării lînii cu etanol se degajă hidrogen sulfurat, ceea ce duce la concluzia că este atacată legătura cistinică [12.16]. Deoarece nu s-a constatat formarea lantioninei, scăderea solubilității în uree-bisulfit nu se poate explica prin formarea legăturilor tioeterice. Este probabil că prin tratarea lînii cu alcooli, apar fenomene de denaturare similare celor care apar la denaturarea proteinelor solubile ; în cazul lînii ar putea fi schimbată structura terțiară a cheratinei. Prin tratare cu alcool apar schimbări în cheratină care probabil fac mai puțin accesibilă puntea disulfurică atacului bisulfitic, iar dispersia polipeptidelor de către uree, devine mai dificilă. Acceptarea unor astfel de transformări, poate explica scăderea solubilității în uree-bisulfit.

Fenolul obișnuit produce umflarea și supracontractarea fibrei de lînă fără ca aceasta să fie tensionată. Umflarea fibrei de către fenol, favorizează solubilizarea ei. Soluția de fenol-acid tioglicolic a fost propusă drept reactiv de solubilizare a lînii [4.23].

S-a stabilit că prin tratarea lînii cu soluții de fenol se poate conferi fibrelor o încrețire spirală mult mai strînsă decît ondulațiile pe care aceasta le prezintă în mod natural. Orto-cortexul prezintă o mai mare sensibilitate la tratarea cu fenol decît paracortexul. Acest procedeu permite să se modifice ondulația fibrelor de lînă. Fibrele astfel modificate dau rezultate mai bune în anumite domenii de întrebuințare. Analog fenolului acționează și pirocatehina și rezorcina. Hidrochinona, spre deosebire de izomerii săi, precum și derivații nitrici ai fenolilor, nu produc supracontracție. Factorul cel mai important în supracontracția fibrei este gradul de puritate a fenolului.

S-a constatat că fenolul în soluție apoasă formează un sistem de solvenți ce se utilizează pentru separarea cromatografică a acizilor aminici din hidrolizatele lînii. Un asemenea sistem formează și amestecul constituit din etanol, *n*-butanol, apă și acid propanoic [12.17].

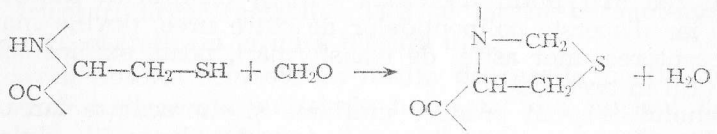
12.2.2. ACȚIUNEA DERIVAȚILOR CARBONILICI

Aldehidele au proprietatea de a reacționa cu unele grupe funcționale din catenele laterale ale lanțurilor polipeptidice. Pe această proprietate se bazează utilizarea unor aldehide pentru re-

ticularea cheratinei. Aldehida formică este cea mai eficace în această direcție.

McPhee a arătat că la $pH = 12$ aldehida formică se combină cu resturile de triptofan, cu grupele aminice și guanidinice ale cheratinei, chiar la temperatura camerei. Lîna tratată cu aldehidă formică are o rezistență mărită la atacul larvelor și microorganismelor, la acțiunea alcaliilor și acizilor, precum și la acțiunea tioglicolatului [12.18].

Se distinge o comportare diferită a aldehidei formice în mediu acid și alta în mediu bazic. În mediu acid, la $pH < 3$ și la temperaturi de peste 50°, aldehida formică reacționează cu cisteina formînd acidul tiazolidin-4-carboxilic, după schema :



După Middlebrook și Philips această reacție este dată numai de fracțiunea B a cistinei. În mediu bazic, la un $pH > 9$, o moleculă de aldehidă formică reacționează cu două molecule de cisteină formînd o punte de forma : —S—CH_2—S—.

Prin tratarea lînii cu aldehidă formică la pH acid, intră în reacție grupele aminice și amidice, creîndu-se de asemenea noi legături transversale. Apariția de noi legături transversale determină creșterea rezistenței lînii față de agenții alcalini. Totodată se ameliorează și proprietățile mecanice ale fibrei, iar coloranții se fixează mai bine [12.19]. Vopsirea la temperatură ridicată a amestecului poliester lînă în prezența aldehidei formice ameliorează în mare măsură rezistența vopsirii [12.21].

Aldehida formică se condensează cu funcțiile aminice libere, fie de la capătul lanțului polipeptidic, fie din catenele laterale, rezultînd noi punți interlanțuri. Prin această reacție aldehida formică consolidează structura tridimensională a cheratinei și totodată o protejează contra acțiunilor de degradare. Modificările induse în fibră la tratarea cu aldehidă formică pot fi urmărite prin afinitatea tinctorială, prin încercări fizico-mecanice [3.4] și prin testurile de solubilitate în alcalii, uree-bisulfit sau caprolactamă-bisulfit.

Aldehida formică nu atacă puntea cistinică. Prin tratare cu aldehidă formică, conținutul în cistină a lînii rămîne constant ; de

asemenea electrovalențele nu sînt afectate [12.20]. Este interesant de notat că după datele cercetătorilor japonezi Oku și colaboratorii, gradul de formolizare a lînii crește cu întinderea fibrei. Pentru o întindere dată, gradul de formolizare este mai mare la temperaturi mai înalte [12.22].

Datele obținute în cazul tratării lînii cu aldehidă formică în prezența bicromatului de potasiu duc la concluzia că prezența aldehidei formice în baia de cromare are acțiuni pozitive asupra lînii [12.23]. Acestea se manifestă prin creșterea gradului de reticulare a cheratinei, precum și prin anihilarea acțiunii oxidante a bicromatului, care fără aldehidă formică ar avea și unele acțiuni negative asupra lînii [12.24]. Aldehida formică influențează și proprietățile la contracție a fibrei de lînă în soluție de bromură de litiu, prin acțiunea ei de întărire și stabilizare a unor părți microfibrilare și ale matricei, care influențează procesul de contracție [12.25].

Ca și în alte cazuri de tratare a lînii cu unii reactivi chimici și în cazul aldehidei formice cantitatea care reacționează cu cheratina depinde de pH, de concentrația soluției de aldehidă, de durata și de temperatura de lucru. Cantitatea de aldehidă formică legată de cheratină se poate determina folosind aldehidă radioactivă (aldehidă marcată). Faptul că prin spălarea lînii o cantitate apreciabilă de aldehidă este îndepărtată, presupune existența unor reacții reversibile între cheratină și aldehidă formică [12.26].

Aldehida formică reacționează cu mulți compuși care conțin atomi de hidrogen activ. S-a arătat că între grupele aminice și aldehidă se formează mai întîi grupe metilol-amino : $R—NH_2 + CH_2O \rightarrow R—NH—CH_2—OH$. Poate avea loc și o reacție de condensare de tip bază Schiff :

$$R—CH_2—NH_2 + CH_2O \longrightarrow R—CH_2—N=CH_2 + H_2O.$$

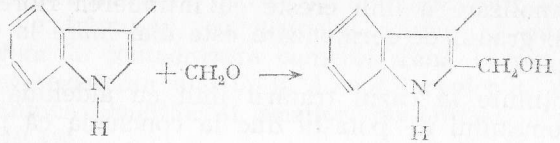
Gradul de formare a grupelor metilolice este mai mare la valori de pH acide și bazice. Gruparea metilolică formată se poate apoi condensa cu grupe amidice sau cu alte grupe care au hidrogeni activi, formînd legături stabile :

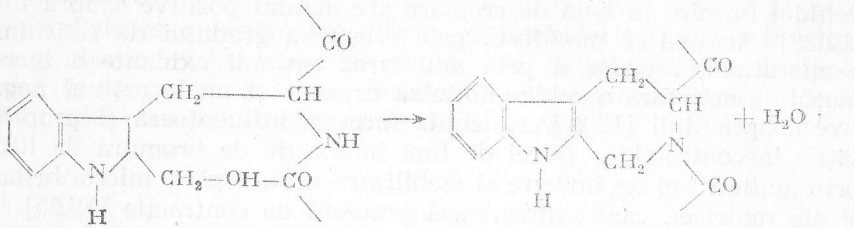
$$R—NH—CH_2—OH + H_2N—CO— \longrightarrow R—NH—CH_2—NH—CO— + H_2O.$$

Două grupe metilolice însă, nu se pot condensa între ele.

Multe cercetări au arătat că aldehida formică poate reacționa cu nucleul triptofanului din diferite proteine. Între triptofan și

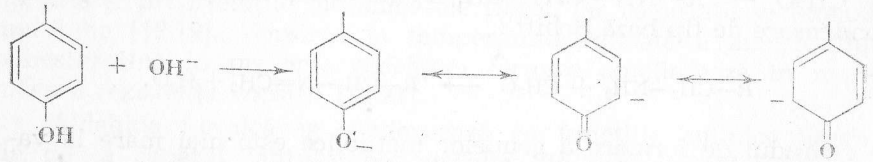
formaldehidă poate să apară un produs de metilolare, dar și un produs ciclic de condensare, după schema : [12.27] :



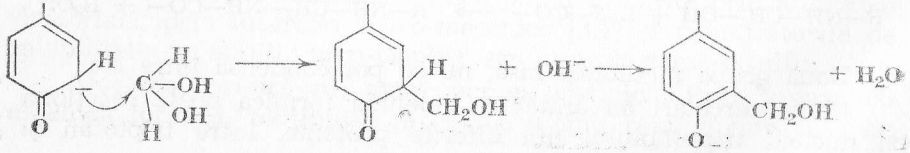


Produsul metilolic se poate condensa cu o grupă aminică după o reacție de tip Mannich :

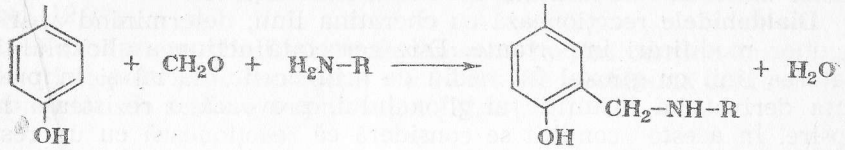
Formaldehida poate intra în reacție și cu tirozina. Se știe că în mediu alcalin nucleul fenolic poate ioniza mult mai ușor, îmbrăcînd următoarele structuri de rezonanță :



Se observă în aceste structuri că poziții e 3 și 5 cu densități electronice ridicate, sînt centre de substituție electrofilă și deci aldehida formică va putea ușor reacționa, formînd derivați metilolici :

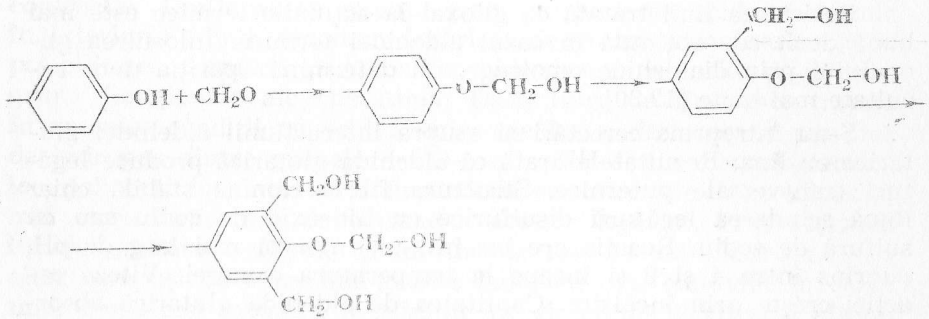


Restul fenolic al tirozinei poate reacționa cu aldehida formică și cu grupe aminice, după reacția Mannich, la $pH = 11{,}5$:



Implicarea tirozinei în reacția cu aldehida formică a fost susținută și de către Alexander, Carter și Johnson [12.28], care au postulat apariția unei reacții Mannich în cheratina lînii, cu participarea tirozinei, aldehidei formice și a grupei ε-amino din lizină.

Desigur că aldehida formică reacționează cu tirozina în poziția orto, rezultînd un produs metilolic, dar nu este exclusă participarea la reacție și a hidrogenului fenolic sau chiar a ambilor atomi de hidrogen din poziția orto [12.27], după schema :

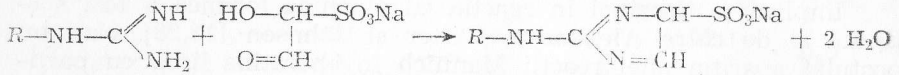


În afară de metanol, lîna a fost tratată și cu etanol, propanol, precum și cu aldehide nesaturate ca acroleina și aldehida crotonică. Solubilitatea în alcalii apare scăzută numai pentru aldehida formică și aldehide nesaturate, deci numai aceste aldehide formează noi punți în cheratină. Se pare că la o lungime egală a lanțului, aldehidele nesaturate sînt mai reactive decît aldehidele saturate. Acroleina și aldehida crotonică sînt practic singurele aldehide cu lanț mai lung care reacționează cu grupele aminice libere ale cheratinei [12.29]. Se presupune că are loc o reacție de adiție a grupei aminice la legătura dublă a aldehidei nesaturate și o condensare similară celei care are loc la formarea bazelor Schiff :

$$R{-}NH_2 + CH_2{=}CH{-}CHO + H_2N{-}R' \longrightarrow$$
$$\longrightarrow R{-}NH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}N{-}R' + H_2O$$

Lipsa de reactivitate a aldehidelor saturate cu cheratina lînii se poate explica prin apariția împiedicărilor sterice. Utilizarea acestor aldehide este limitată din cauza toxicității lor.

Dialdehidele reacționează cu cheratina lînii, determinînd apariția unor modificări importante. Este cercetată acțiunea glioxalului. Tratarea lînii cu glioxal în mediu de acid acetic glacial și în prezența derivatului bisulfitic al glioxalului, provoacă o rezistență la vopsire. În aceste condiții se consideră că reacționează cu un rest de arginină după schema [2.20].



Lîna tratată cu o soluție de 2 g/l glioxal, timp de 7 h la 75°, sau 30 minute la 120°, devine mai rezistentă la acțiuni termice. Funcție de cantitatea de glioxal fixată, lîna poate căpăta o colorație bej spre brun. Colorarea se explică prin formarea de baze Schiff cu arginina.

Rezistența lînii tratată cu glioxal la acțiunile termice este mai bună decît cea obținută în cazul aldehidei formice. Înlocuirea glioxalului prin dialdehide omoloage, nu determină apariția unor rezultate mai bune [12.30].

S-au întreprins cercetări și asupra interacțiunii aldehidei glutarice cu lîna. Rezultatele arată că aldehida glutarică produce legături transversale puternice. Structura fibrei rămîne stabilă chiar după scindarea legăturii disulfurice cu hidroxid de sodiu sau cu sulfură de sodiu. Reacția are loc într-un interval mai larg de pH, cuprins între 4 și 9 și începe la temperatura camerei. Viteza reacției crește prin încălzire. Cantitatea de aldehidă glutarică absorbită de lînă ajunge la 4%. Lîna poate căpăta o colorație ușor gălbuie [12.31].

Dintre aldehidele aromatice prezintă importanță paradimetilaminobenzaldehida, care se folosește ca reactiv pentru detectarea alterării prin oxidare a lînii. Proba se bazează pe reactivitatea triptofanului. Lînurile degradate prin oxidare se colorează mai repede în albastru cu paradimetilaminobenzaldehidă, decît cele nedegradate (vezi 4.3.1).

Chinonele și în mod deosebit benzochinona poate reacționa cu lîna. După Watt și Morris benzochinona are proprietatea de a forma noi reticulări în cheratină. La baza acestei interpretări stă faptul că lîna tratată cu benzochinonă absoarbe mai puțin acid acetic decît lîna netratată. Din studiul curbelor-forță-alungire se deduce că se modifică și proprietățile fizico-mecanice ale fibrei. Benzochinona

formează legături transversale probabil cu grupele aminice. Ținînd cont de mărimea moleculei, se poate presupune că reticulările se produc numai în matrice și mult mai greu în zona fibrilară a fibrei [12.32].

Prin tratarea lînii cu benzochinonă sînt influențate proprietățile fricționale și de contracție ale fibrei. Benzochinona conferă lînii proprietăți de scădere a contracției [12.33].

12.2.3. ACȚIUNEA ACIZILOR ORGANICI ȘI A UNOR DERIVAȚI FUNCȚIONALI AI ACIZILOR ORGANICI

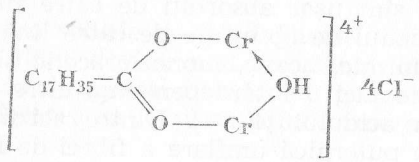
Acizii organici sînt ușor absorbiți de către fibrele cheratinice. Studiindu-se fenomenul de absorbție de către lînă a unor acizi organici ca : acidul formic, acetic, monocloracetic și oxalic, s-a tras concluzia că nu este nici o interdependență între absorbție și gradul de disociere a acidului [12.34]. Dintre acizii organici, acidul formic determină o puternică umflare a fibrei de lînă, fără supracontracție. Umflarea se explică prin pătrunderea acidului formic în interiorul fibrei, fenomen favorizat de volumul molecular și de posibilitatea formării punților de hidrogen între acid și diferite grupe funcționale ale cheratinei. Dacă fibra de lînă este tratată în anumite condiții cu acid formic, are loc o desfacere a punților de hidrogen dintre grupele —CO— și —NH— ale macromoleculelor polipeptidice, acestea îndepărtîndu-se între ele la o distanță mai mare decît raza de acțiune a acestor legături. Prin acțiunea lui de umflare a fibrei, acidul formic favorizează absorbția și a altor compuși de către lînă ; acest fenomen este cunoscut în cazul unor complecși metalici, a oxidului de zirconiu [12.35] și a altora.

Acidul acetic este frecvent folosit în procesul de vopsire a lînii. Utilizarea lui se face în concentrații convenabile, astfel încît la fierbere lîna nu este practic atacată. Dacă lîna este tratată cu un amestec de acid acetic glacial, anhidridă acetică, acid sulfuric și piridină, grupele aminice se pot acetila. Acidul sulfuric are rol catalitic în această reacție. Legarea grupelor aminice prin reacția de acilare, modifică proprietățile tinctoriale ale lînii. Lîna tratată în astfel de condiții devine „rezervată", avînd o afinitate mai mică pentru coloranții acizi. Pe lîngă acetilarea grupelor aminice, are loc și fixarea grupelor sulfonice la cheratina lînii. În acest caz reacția s-ar petrece cu ajutorul acidului acetilsulfuric, după schema :

Produsul de condensare rezultat probabil suferă reacții de transpoziții, rezultînd produși cu caracter acid :

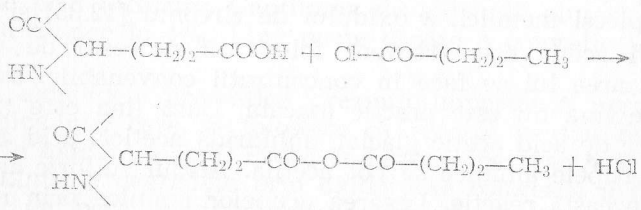
$$R{-}NH{-}SO_2{-}O{-}CO{-}CH_3 \rightarrow \begin{cases} R{-}NH{-}CO{-}CH_2{-}SO_3H \\ R{-}NH{-}SO_2{-}CH_2{-}COOH \end{cases}$$

Dintre acizii organici superiori trebuie menționat acidul stearic care se utilizează la prepararea unor complecși metalici, cu cromul sau cu aluminiul. Impregnarea țesăturilor de lînă cu soluții de complecși de crom sau aluminiu într-un amestec de izopropanol și apă, le conferă însușiri hidrofobe [12.36, 12.37]. Structura chimică a complexului cu cromul este următoarea :

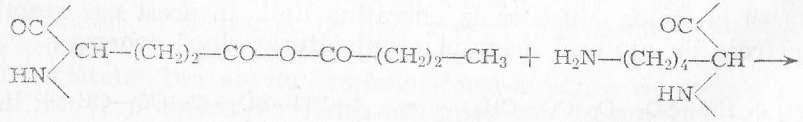


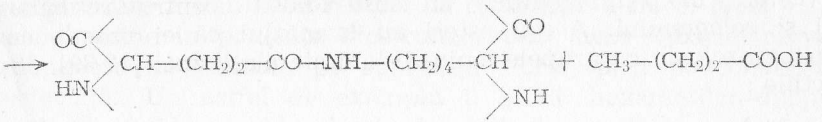
Prin tratarea lînii cu o soluție de exemplu de fobotin (produs românesc) se obține, după uscare, o peliculă hidrofobă. Această peliculă se formează datorită faptului că atomii de crom și oxigen din compus interacționează cu atomii identici din altă moleculă, precum și cu grupele hidroxilice sau aminice ale fibrei.

Halogenurile acide reacționează cu grupele carboxilice libere din cheratină, formînd anhidride mixte. Astfel, tratarea lînii cu clorura acidului butanoic în dimetil-sulfoxid și în prezența piridinei duce la formarea unei anhidride cu resturile de acid glutamic [12.5], după schema :

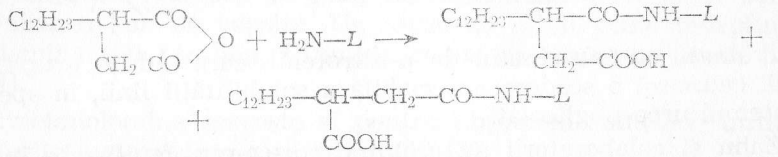


Anhidrida formată acilează grupa aminică a lizinei, formînd glutaminillizina :





Anhidridele acizilor organici reacționează cu cheratina lînii, în special cu grupele oxidrilice și aminice. Tratarea lînii cu anhidrida succinică alchenilată îi modifică solubilitatea în acizi și alcalii. Operația de tratare cu anhidridă se realizează în condiții anhidre, în mediu de dimetilformamidă. Lîna modificată cu anhidride alchenilsuccinice are rezistență mai ridicată la contracție prin spălare. S-a studiat mai mult acțiunea dodecenilsuccinanhidridei și a unor compuși înrudiți [12.38]. Se consideră că are loc următoarea reacție chimică :



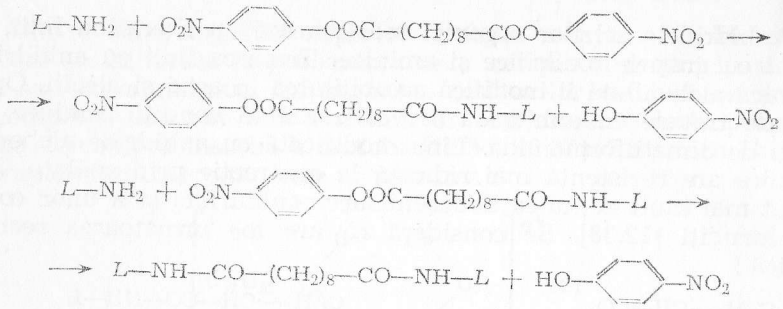
Adiția atomului de azot la grupele carbonilice deschide ciclul de anhidridă și se atașează astfel un substituent la cheratină, prin intermediul căruia se introduce o dublă legătură și o grupă carboxilică. Atît dubla legătură cît și gruparea carboxilică sînt puncte active pentru modificări suplimentare.

Modificarea lînii cu anhidride acide, determină scăderea conținutului în grupe bazice și prin aceasta reduce solubilitatea în acizi. Pe de altă parte, introducerea de noi grupe carboxilice conferă lînii rezistență sporită la atacuri acide.

Unele anhidride ale acizilor organici nesaturați pot avea rol protector asupra lînii, față de acțiunea căldurii. Un astfel de rol îl are anhidrida maleică. Probele de lînă pretratată cu diferite cantități de anhidridă maleică și încălzite, au solubilitatea în hidroxid de sodiu și în uree-bisulfit mai mică decît probele încălzite și netratate [12.34].

Esterii organici determină scăderea solubilității lînii în unii reactivi cheratinolitici. Acțiunea esterilor monofuncționali care introduc grupe voluminoase în cheratină, determină de asemenea scăderea solubilității. Totuși esterii bifuncționali reduc solubilitatea lînii într-un grad mai mare decît cei monofuncționali cu mărime moleculară similară.

Esterii di-(*p*-nitrofenilici) au fost folosiți pentru reticularea lînii și colagenului. Acești esteri au avantajul că ei reacționează aproape exclusiv cu grupele aminice laterale ale lizinei [12.39], după reacțiile :



Tratarea cu sebacinatul de p-nitrofenil, care induce grupa decanoil, cauzează o scădere apreciabilă a solubilității lînii, în special în sistemul uree-tioglicolat.

Zahn și colaboratorii au arătat că di-(*p*-nitrofenil)-sebacinatul reacționează cu două grupe aminice încît se formează noi legături transversale. Grupele aminice implicate în reacțiile de condensare cu esterii mono- și bifuncționali provin de la lizină sau de la alți acizi aminici.

Există mare diferență privind solubilitatea lînii în acid performic-amoniac. În timp ce lîna netratată are solubilitatea în acest reactiv de 80%, după tratare cu esterul bifuncțional indicele de solubilitate scade la 29%, iar după tratare cu esterul monofuncțional (decanoat de *p*-nitrofenil) scade numai la 55% [12.40]. Deoarece în regiunea microfibrilară a lînii există un procent mai ridicat de lizină, probabil reacția cu diesterul se petrece cu preponderență în această parte a fibrei.

12.3. ACȚIUNEA COMPUȘILOR ORGANICI CU AZOT

12.3.1. ACȚIUNEA AMINELOR

Aminele au diferite acțiuni asupra lînii. Astfel, monoetanolamina și bisulfitul de sodiu ajută fenomenul de fixare a lînii. Etilendiamina împreună cu hidroxidul de cupru se folosește ca reactiv

de solubilizare a lînii și ca reactiv de contracție a fibrei (vezi 4.3.1.) Unele diamine în prezența diclorurilor unor acizi bibazici servesc la depunere de pelicule pe suprafața fibrei, prin policondensare interfacială. Un astfel de exemplu îl oferă hexametilen-diamina și diclorura acidă a acidului sebacic. Pelicula rezultată conferă lînii rezistență la contracție și împîslire și rezistență sporită la frecare.

Monoetanolamina, ca sulfit de monoetanolamină *(Siroset NS)* sau carbonat de monoetanolamină *(Siroset NC)*, se folosește în operația de fixare chimică a materialelor de lînă, care în prealabil au fost tratate contra împîslirii cu substanțe clorurate [12.57].

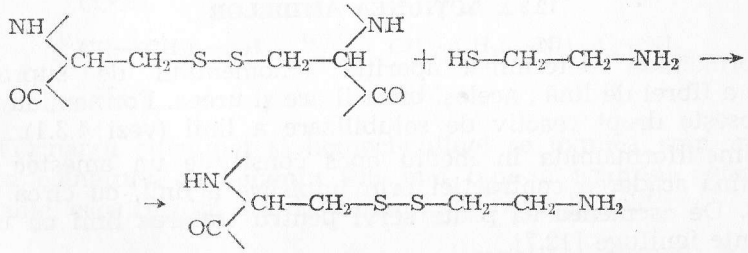
După unele cercetări [12.42], trietanol-amina se poate folosi la vopsirea lînii cu coloranți de sulf, lucrîndu-se la $pH = 9 - 10{,}2$ și la temperatura de 65—70°. Pe lîngă rolul său activ în procesul de vopsire, cu coloranți de sulf, trietanolamina servește și pentru alcalinizarea băii de vopsire. Un astfel de rol îl poate îndeplini și trietilamina sau piridina. Ultimul produs dă rezultate foarte bune [12.44].

Trietanolamina servește și pentru obținerea soluțiilor utilizate în diferite metode de piuare a lînii [12.43].

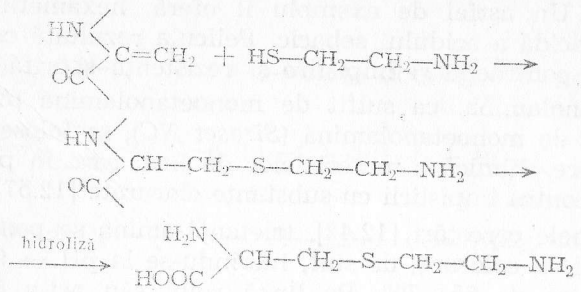
Cloraminele servesc la tratarea materialelor de lînă împotriva împîslirii. În acest scop se poate folosi o soluție de cloramină în prezența acidului sulfuric.

Etilamina servește ca mediu de reacție pentru cercetarea unor transformări ale tioaminoacizilor [12.45]. Amino-etanolul se folosește în procesul de piuare.

Prin tratarea lînii cu 2-amino-tioetanol se formează un nou acid aminic, care conține legătura disulfurică. Formarea acestei disulfuri mixte are loc prin acțiunea amino-tioetanolului asupra cistinei, în mod similar acțiunii acidului tioglicolic :

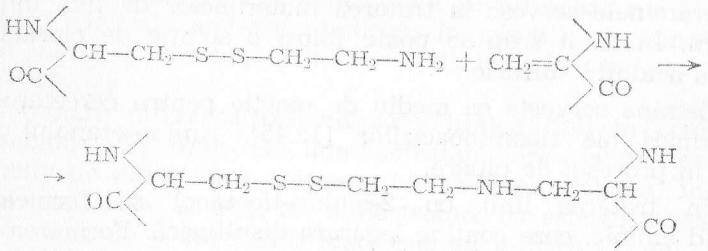


În hidrolizatele lînii tratată cu amino-tio-etanol, pe lîngă disulfura mixtă s-a identificat și prezența unei sulfuri mixte : S-etil-aminocisteină. Această sulfură se poate forma după reacția :



Dovada structurii *S*-etil-2-aminocisteinei s-a făcut prin sinteză. Tratarea cistinei în amoniac lichid cu 2-clor-etilamină în prezența sodiului, formează acest nou acid aminic [12.46].

Conținutul în *S*-etil-amino-cisteină crește cu durata de tratare a lînii cu 2-amino-tioetanol. Se poate concepe că prin tratarea lînii cu 2-aminoetanol se formează noi legături transversale :



O astfel de reacție este analoagă celei de formare a lizinoalaninei și β -aminoalaninei în medii alcaline.

12.3.2. ACȚIUNEA AMIDELOR

Formamida determină apariția fenomenului de supracontracție a fibrei de lînă ; același efect îl are și ureea. Formamida pură se folosește drept reactiv de solubilizare a lînii (vezi 4.3.1).

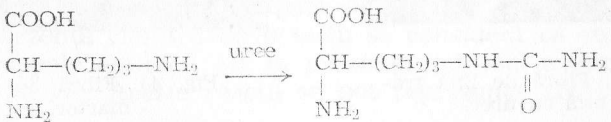
Dimetilformamida în mediu apos constituie un amestec care determină scăderea contracției prin împîslire a lînii, cu circa 90% [12.47]. De asemenea ea poate servi pentru tratarea lînii cu unele substanțe ignifuge [12.7].

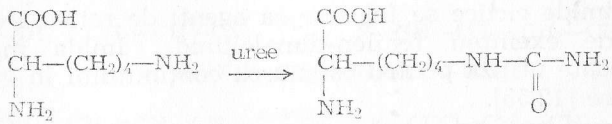
Cianamida are proprietatea de a reacționa cu grupele aminice ale lînii, formînd derivați guanidinici. Tratarea lînii cu cianamidă determină o mai bună stabilitate la împîslire [12.48].

Ureea împreună cu bisulfitul de sodiu formează reactivul chimic atît de util pentru punerea în evidență a creșterii gradului de reticulare a cheratinei. În acest reactiv, ureea joacă rol de desfăcător al punților de hidrogen și dispersare a polipeptidelor rezultate din macromolecula cheratinei.

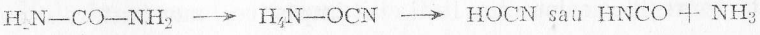
Un rol important îl joacă ureea în procesul de vopsire a lînii. Prin acțiunea ei de umflare a fibrei, ureea ușurează procesul de difuzie a coloranților. Totodată ureea dispersează coloranții din starea lor de agregate moleculare, determinînd apariția moleculelor individuale și prin aceasta ușurează pătrunderea coloranților în fibră. Favorizarea procesului de vopsire a lînii de către uree are loc și la rece [12.49].

Tratarea lînii cu uree în condițiile vopsirii la fierbere conduce la formarea citrulinei și homocitrulinei, produși identificați cromatografic în hidrolizatele lînii. Acești produși nu apar în hidrolizatele lînii netratate. Se interpretează că la cald și în prezența ureei, se formează citrulina din arginină sau din ornitină, iar din lizină se formează homocitrulina :





Formarea citrulinei și homocitrulinei se explică prin interacțiunea cianatului de amoniu sau mai bine a acidului cianic sau izocianic, care rezultă din descompunerea ureei la cald :



Acidul izocianic ar putea reacționa după schema :

$$R{-}NH_2 + HN{=}C{=}O \longrightarrow R{-}NH{-}CO{-}NH_2$$

Ureea se folosește în tehnologiile moderne de vopsire a lînii cu coloranți reactivi [12.50], iar la rece se folosește și în procesul de piuare a lînii.

Interacțiunea ureei cu cheratina este complexă. Ea reacționează în special cu proteinele de la suprafața fibrei. Dacă lîna se tratează timp de 24 h cu o soluție de 410 g uree/l, fibra nu mai formează bule Allwörden. Acest rezultat demonstrează că suprafața fibrei a fost atacată. Totodată din soluțiile de uree folosite la tratarea lînii s-au izolat mai mulți acizi aminici [12.51].

Imaginile obținute la microscopul electronic constituie o dovadă convingătoare a atacului suprafeței fibrei de către uree. Figura 43 reprezintă imaginea fibrei tratată, iar figura 44 reprezintă imaginea fibrei netratată.

Fig. 43. Fibră de lînă tratată cu uree.

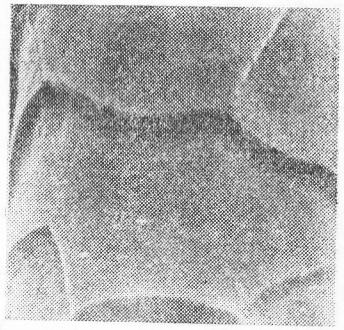


Fig. 44. Fibră de lînă martor.

Unele imide ciclice se folosesc ca agenți de reticulare a cheratinei, ca de exemplu fenilen-dimaleiimida. Imida maleică *N*-etilată se poate utiliza pentru estimarea conținutului în grupe sulfhidrice libere [12.55].

12.3.3. ACȚIUNEA NITRILILOR

Nitrilul acidului acrilic, ca și alți monomeri vinilici, poate îmbunătăți proprietățile fibrei de lînă. Astfel, tratarea lînii cu nitril acrilic mărește rezistența lînii la împîslire, iar tratarea cu alți

monomeri vinilici are drept rezultat creșterea rezistenței lînii față de acțiunea ciupercii de putrezire [12.52].

Deoarece nitrilul acrilic reacționează ușor cu tiolii, se poate folosi ca reactiv pentru blocarea cisteinei sau a cistinei convertită în cisteină. Este probabil că acțiunea sa chimică nu se limitează numai la grupele tiolice. Acrilo-nitrilul se poate folosi și pentru stabilizarea produșilor de hidroliză parțială a lînii [12.53].

Oku și Sshibashi au făcut un studiu a cianoetilării cu acrilonitril în fază lichidă și gazoasă, utilizînd cianura de potasiu și acidul acetic drept catalizatori. Conducerea procesului în stare gazoasă determină apariția unui grad mai ridicat de cianoetilare, decît în faza lichidă. Realizarea cianoetilării în fază de vapori s-a făcut succesiv, în prezența mai multor catalizatori ca : cianura de sodiu, hidroxidul de sodiu, trietanol-amina, acidul boric și cianura de potasiu. Toți catalizatorii folosiți dau un randament slab al procesului exceptînd cianura de sodiu și de potasiu, a căror eficiență este identică. Lîna tratată în prealabil cu formol, indică un grad de cianoetilare mai mic decît lîna crudă [12.54].

Lîna cianoetilată cu acrilonitril gazos în prezența cianurii de potasiu drept catalizator, se contractă mult mai greu. Forța de rupere a fibrei crește, iar solubilitatea în alcalii rămîne neschimbată. Lîna cianoetilată este mai rezistentă la atacul moliilor. Creșterea rezistenței la rupere se poate explica prin apariția unor noi reticulări, datorită punților de hidrogen ce se pot stabili între grupele nitrilice introduse și unele grupări libere ale cheratinei. Apar diferențe privind comportarea la vopsire a lînii cianoetilată în prezență de cianură de potasiu și de acid acetic. Această diferență se poate explica prin poziția ocupată de gruparea cianoetil în cheratină. În prezența cianurii de potasiu se consideră că reacția se petrece la grupele aminice, iar în prezența acidului acetic se petrece la grupele acide. Aceste reacții se pot reprezenta prin următoarele scheme :

$$R{-}NH_2 + CH_2{=}CH{-}CN \xrightarrow{KCN} R{-}NH{-}CH_2{-}CH_2{-}CN \xrightarrow{\text{partial}}$$
$$\rightarrow R{-}NH{-}CH_2{-}CH_2{-}CO{-}NH_2$$

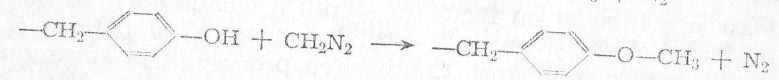
$$R{-}COOH + CH_2{=}CH{-}CN \xrightarrow{\text{acid acetic}} R{-}COO{-}CH_2{-}CH_2{-}CN \xrightarrow{\text{partial}}$$
$$\rightarrow R{-}COO{-}CH_2{-}CH_2{-}CO{-}NH_2$$

În afară de compușii cu azot prezentați, se cunosc și alți compuși organici azotați care pot reacționa cu lîna. Astfel, din comportarea lînii în prezența izocianaților de etil, octodecil, fenil și naf-

til, s-a tras concluzia că izocianații aromatici scad gradul de supra-concentrație a fibrei în bisulfit la cald, iar cei alifatici din contra, au efect redus.

Diazometanul poate esterifica grupele carboxilice libere ale cheratinei și de asemenea poate alchila grupele fenolice ale tirozinei [2.20], după reacțiile :

$$R\text{—}COOH + CH_2N_2 \longrightarrow R\text{—}COO\text{—}CH_3 + N_2$$



BIBLIOGRAFIE

12.1. Juze, T. P., Iuşchevici, G. N., Ghekker, I. E. *Novie metod ekstracţie lanolina.* Tekstilnaia promişlenosti, 20, 12, 1960, p. 87.

12.2. Schuierer, M. *Die Ausrüstung*

Capitolul XIII

INTERACȚIUNEA LÎNII CU SUBSTANȚE MACROMOLECULARE

13.1. ASPECTE GENERALE

După cel de-al doilea război mondial chimia compușilor sintetici macromoleculari a cunoscut o puternică dezvoltare. Rezultatele cercetărilor de laborator au găsit aplicații practice de mare utilitate. Industria textilă a fost unul din beneficiarii realizărilor obținute în domeniul compușilor macromoleculari.

În finisarea lînii substanțele macromoleculare pot fi folosite pentru acoperirea fibrei de lînă cu pelicule fine, pentru grefarea sau pentru reticularea cheratinei.

Monomerii pot să pătrundă și în interiorul fibrei, unde pot să fie apoi polimerizați. În acest caz, proprietățile fibrei se modifică în prea mare măsură, încît gradul de utilizare a lînii scade. Este necesar ca depunerea polimerilor să se facă numai la suprafața fibrei și în cantitate relativ mică.

Polimerii depuși pe fibră pot avea structură carbocatenară sau heterocatenară. Uneori se practică și depuneri de amestecuri de polimeri, de natură chimică diferită.

Reținerea polimerilor pe suprafața fibrei de lînă se realizează prin forțe van der Waals, prin interacțiuni de hidrogen sau chiar prin legături covalente. În acest ultim caz efectele imprimate fibrei de prezența polimerului sînt de mai lungă durată.

Prima încercare de depunere a substanțelor macromoleculare pe lînă, s-a concretizat în depunerea de mici cantități de cauciuc natural. Depunerea s-a realizat prin tratarea lînii cu soluții speciale de latex de cauciuc. După tratare, lîna a căpătat o rezistență mai mare la uzură, o mai mică tendință de a forma pilling și o rezistență sporită la contracția prin împîslire [13.1].

Utilizarea depunerilor de cauciuc nu s-a extins în practică, probabil datorită proprietăților prea elastice ale cauciucului, care modifică defavorabil proprietățile specifice ale fibrei de lînă.

Pe de altă parte, apariția polimerilor sintetici a determinat orientarea cercetărilor către utilizarea acestor compuși.

13.2 DEPUNERI DE POLIMERI SINTETICI PE FIBRA DE LÎNĂ

Polimerii sintetici se pot depune pe fibră din soluții și din dispersii apoase sau din solvenți organici, sau pot să se formeze direct pe suprafața fibrei, prin procesul de polimerizare sau de policondensare interfacială [13.20].

Proprietatea unor polimeri sintetici de a forma pelicule fine a fost folosită în scopul acoperirii fibrei de lînă, pentru ameliorarea unora din insuficiențele sale.

13.2.1. DEPUNERI DE POLIMERI CARBOCATENARI

Depunerea compușilor macromoleculari pe suprafața fibrei de lînă se poate realiza prin tratarea acesteia cu soluții sau suspensii fine de polimeri. Dacă pe catena macromoleculară a polimerilor se găsesc grupe reactive, apare posibilitatea formării unor legături chimice între polimer și catenele laterale ale lanțurilor polipeptidice din cheratină. Un astfel de exemplu îl constituie interacțiunea dintre cauciucul polibutadienic carboxilat și fibra de lînă.

Tratarea lînii cu cauciuc polibutadienic carboxilat în prezența unui ditiol, constituie o metodă eficace de reducere a contracției la împîslire. Această tratare se face în solvenți organici și este eficientă atît asupra stofelor cît și asupra fibrelor de lînă, vopsite și nevopsite [13.2].

Metodele de tratare a lînii cu polimeri butadienici, copolimeri stiren-butadienici și copolimeri butadienici-cetone nesaturate au fost patentate în Statele Unie încă din anul 1945.

Prin impregnarea lînii cu latex de cauciuc, chiar atunci cînd se reține pe fibră o cantitate apreciabilă, gradul de protecție la contracție este mediocru, iar tușeul țesăturii se modifică.

Aplicarea unui polimer butadienic carboxilat din solvenți organici, permite pătrunderea acestuia în fibră, încît pentru cantități foarte mici de polimer reținut, apar efecte importante privind rezistența la contracție.

Fire și țesături de lînă au fost imersate în soluții de cauciuc polibutadienic modificat, de concentrații cuprinse între 1 și 5%, timp de două minute. După stoarcere, probele s-au uscat în aer și apoi au fost încălzite la 90° timp de 15 minute pentru definitivarea reacției. S-a constatat că acest tratament constituie o metodă de creștere a rezistenței la contracția fibrei. Prin adăugare de 2% ditiol, ameliorarea este și mai ridicată. Adăugarea unui monotiol, de exemplu acid tioglicolic, nu îmbunătățește proprietățile antioon-

tractante ale cauciucului polibutadienic carboxilat. Probabil ditiolul acționează ca agent de reticulare între cauciuc și cheratină.

Probele de lînă au fost tratate cu cauciuc polibutadienic modificat cu cloruri acide și cu anhidride acide. În ambele cazuri s-au obținut rezultate bune privind comportarea lînii la împîslire și contracție. Extracția cu percloretilen, timp de 24 h la 50°, nu a redus modificările conferite lînii tratate.

Se consideră că între polimeri și cheratină au loc reacții la care participă grupele carboxilice și aminice, după schemele [13.2].

a) polimer modificat cu clorură acidă :

$$L\text{—}NH_2 + R\text{—}CO\text{—}Cl \longrightarrow L\text{—}NH\text{—}CO\text{—}R + HCl$$

$$L\text{—}COOH + R\text{—}O\text{—}Cl \longrightarrow L\text{—}CO\text{—}O\text{—}OC\text{—}R + HCl$$

b) polimer modificat cu anhidridă :

$$L\text{—}NH_2 + R\text{—}CO\text{—}O\text{—}OC\text{—}CH_3 \longrightarrow L\text{—}NH\text{—}OC\text{—}R + CH_3\text{—}COOH$$

$$L\text{—}COOH + R\text{—}CO\text{—}O\text{—}OC\text{—}CH_3 \longrightarrow L\text{—}CO\text{—}O\text{—}OC\text{—}R + CH_3\text{—}COOH$$

Dacă aceste reacții au loc, rezultă polimeri grefați pe cheratină.

Pe fibra de lînă s-au depus și alți compuși macromoleculari, ca polipropilenul, copolimerul etilen — propilen, policlorura de vinil, poliacetatul de vinil și alții.

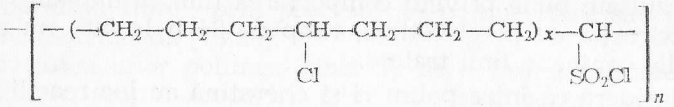
Studii detaliate s-au efectuat asupra interacțiunii polietilen — lînă [13.3]. Aplicarea polietilenului pe lînă s-a făcut din emulsii apoase și din solvenți organici. Rezultatele cercetărilor au scos în evidență faptul că numai după un proces de reticulare prealabilă a polimerului, apare îmbunătățirea comportării la contracție a fibrei de lînă tratată. Pentru a se obține efecte de scădere a contracției este necesară o concentrație de minimum 4% a polimerului în soluție ; de asemenea răspîndirea polimerului pe întreaga suprafață a fibrei este esențială [13.4].

Pentru reticularea peliculei polietilenei s-a folosit peroxidul de benzoil, compus cunoscut ca agent de reticulare a polimerilor și în special a polietilenului. Polietilenul poate fi reticulat și prin iradiere cu raze ultraviolete în prezență de benzofenonă ca activator.

S-a demonstrat experimental că pentru apariția proprietăților de scădere a contracției, nu este necesară formarea de legături între polimer și cheratină.

Polipropilenul nu poate fi reticulat și nu conferă lînii rezistență la contracție ; comportare similară are și poliacetatul de vinil [13.3].

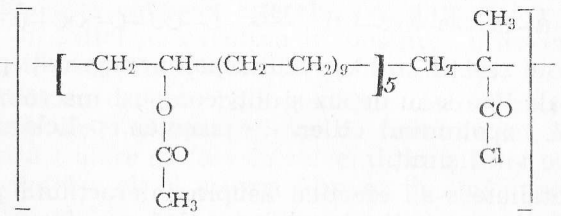
Pe fibra de lînă s-a aplicat și un polimer polietilenic clorosulfonat, care conține cîte o grupă clor-sulfonă ($Cl—SO_2—$) pentru fiecare sută de atomi de carbon și un atom de clor la 6—7 atomi de carbon. Un astfel de compus are următoarea structură chimică :



Compusul este ușor solubil în hidrocarburi aromatice și solvenți cloruraţi, dar mai puțin solubil în hidrocarburi alifatice.

Prezența grupei $—SO_2Cl$ favorizează apariția unei reacții între polimer și grupele $—NH_2$ sau —OH ale cheratinei. O astfel de reacție necesită condiții severe : o temperatură de 135—150° și o durată de tratare de 6—24 h [13.5].

Se cunosc polimeri etilenici reactivi și cu următoarea structură :



Prezența grupei —CO-Cl, mai reactivă decît grupa $—SO_2Cl$, face ca acest polimer să fie mai ușor aplicat pe fibră, din solvenți cloraţi aromatici sau parafinici [13.6].

Cercetările au arătat că produșii polietilenici, de tipurile indicate mai sus, pot fi aplicați pe țesături de lînă, cărora le conferă o bună rezistență la contracție, fără denaturarea tușeului. Totodată, țesătura își îmbunătățește rezistența la abraziune și rupere. Finisarea realizată cu acești polimeri este durabilă. Prin tratare cu solvenți sau prin spălări succesive cu apă, efectele conferite țesăturii nu dispar.

Compușii macromoleculari poliacrilici pot fi de asemenea folosiți în finisarea lînii. Poliacrilații conferă lînii rezistență la împîslire, creșterea rezistenței la abraziune, scăderea contracției prin uscare etc. Reducerea împîslirii se datorește probabil acoperirii fibrei cu polimer, mai degrabă decît întăririi fibrei. Probabil o întărire a fibrei tratate are loc, ceea ce explică creșterea rezistenței la pilling [13.7]. Poliacrilații folosiți în concentrație de 2—4%, dau un înalt grad de rezistență la contracție prin împîslire.

13.2.2. DEPUNERI DE POLIMERI HETEROCATENARI

Polimerii heterocatenari depuși pe fibrele de lînă modifică de asemenea unele din proprietățile acestora. Creșterea rezistenței la împîslire, fără degradarea lînii se obține prin acoperirea fibrelor cu produși poliuretanici, cu grad mare de polimerizare. Astfel de produși se pot aplica pe fibră din soluții sau emulsii apoase. Țesătura de lînă tratată cu poliuretani are o mai bună rezistență la abraziune, este nesifonabilă și are rezistență sporită la efectul pilling [13.8]. Poliuretanii se pot aplica pe țesăturile de lînă din soluții de percloretilen, ce conțin 2% antioxidant și 0,25% octanoat de zinc (procentele sînt raportate la greutatea polimerului). După impregnare lîna se usucă în aer și se încălzește la 125° timp de 15 minute. Deoarece prin această tratare fibra devine prea rigidă, poliuretanii se folosesc împreună cu produși poliolici [13.9].

O bună rezistență la contracție conferă lînii și rășinile epoxidice și poliamidice [13.10].

Rezistența la șifonare poate fi îmbunătățită prin folosirea produșilor macromoleculari de tip poliuretanic și produși siliconici reticulați. Efectul acestor compuși se explică prin formarea unei pelicule în jurul fibrei prin care forțele de revenire elastică a polimerului sînt cuplate cu cele ale fibrei individuale. Legăturile care se stabilesc între fibre, limitează mișcarea lor reciprocă și determină apariția unei rezistențe la șifonare [13.11].

Tratarea lînii cu emulsii apoase de compuși macromoleculari organo-silicici ameliorează rezistența la contracție a fibrei. Se poate folosi și un amestec de compuși organo-silicici cu greutate moleculară ridicată ; aplicarea lor se face din percloretilen. Este necesară o bună dispersare a produsului macromolecular [13.12] Compușii macromoleculari siliconici determină hidrofobizarea țesăturilor de lînă. Cînd acești compuși se aplică din soluție apoasă, efectul de hidrofobizare crește odată cu gradul de curățire a materialului.

Polimerii organo-silicici îmbunătățesc rezistența lînii și la șifonare, datorită conexiunilor care apar între fibre și datorită reducerii proprietăților fricționale. Prezența polimerului pe fibră determină apariția unei forțe elastice de revenire, atunci cînd fibra este deformată prin îndoire [13.13].

Ameliorarea comportării la șifonare a țesăturilor de lînă se poate realiza și prin tratare cu produși rezultați din condensarea aldehidei formice cu rezorcină, melamină, derivați de pirimidină etc. [13.14]. Rășinile melaminice fixate pe lînă la temperatura de 150—160°, îi conferă proprietăți ignifuge [13.15] și o rezistență sporită la contracție.

Creşterea rezistenţei lînii la împîslire se face prin tratare cu glicozin, un eter glicolic al metilol-melaminei. Policondensarea acestui produs pe fibra de lînă are loc în prezenţa unui catalizator acid, cum este clorura de amoniu. Lîna se impregnează cu o soluţie de 100—150 g/l glicozin şi 4 g/l clorură de amoniu. Se usucă la 100—105° timp de 10—12 minute. În aceste condiţii *glicozinul* pătrunde parţial în fibră şi se depune pe suprafaţa fibrelor, în special la marginea solzilor. Tratarea lînii cu glicozin duce la scăderea gradului de împîslire şi a contracţiei la spălare [10.8] Materialele de lînă trebuiesc vopsite înainte de tratare cu glicozin. Tratarea cu glicozin după vopsire măreşte soliditatea acesteia la tratamente umede şi la frecare cu 10—12%.

Prin aplicarea unor straturi fine de răşină sintetică pe ţesăturile de lînă, acestea pot fi spălate fără să se contracte după spălare. Comportarea la vopsire a lînii tratată cu răşini sintetice depinde, în cele mai multe cazuri, de natura colorantului. Uneori lîna se vopseşte mai bine după tratare cu produşi macromoleculari [13.16]. S-a arătat că unii coloranţi vopsesc mai slab şi nu pătrund fibrele tratate cu răşini, alţii însă au o pătrundere mai bună decît chiar în fibrele netratate.

13.3. FORMAREA POLIMERILOR PRIN PROCESE INTERFACIALE

Produşii macromoleculari sintetici se pot forma pe fibra de lînă prin procesul de polimerizare sau policondensare interfacială. Aceste procese sînt iniţiate de prezenţa diferitor factori ca: agenţi oxido-reducători, catalizatori specifici, prezenţa unor săruri anorganice, iradiere etc. Dacă monomerul conţine grupe active, acestea pot contribui la o mai bună fixare a polimerului rezultat de cheratină. Dacă între polimer şi cheratină se stabilesc legături covalente, apare grefarea polimerului. Uneori procesul de formare a polimerului se poate petrece chiar în interiorul fibrei, dacă aceasta a fost umflată în prealabil.

13.3.1. POLIMERIZAREA INTERFACIALĂ

Cercetări privind obţinerea de polimeri vinilici pe fibre textile au fost întreprinse de Speakman şi colaboratorii în anul 1949. Ei au

arătat că polimerizarea monomerilor este iniţiată de radicali hidroxilici HO., generaţi de apa oxigenată în prezenţa ionilor feroşi:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH.$$

Lîna este impregnată întîi cu sulfit dublu de fier şi amoniu şi apoi tratată cu o soluţie apoasă de apă oxigenată şi monomer vinilic. Reacţiile care au loc în sistemul de iniţiere, nu se limitează la schema de mai sus, ci continuă prin noi ciocniri între radicalii liberi hidroxilici şi produşii iniţiali ai sistemului:

$$OH\cdot + Fe^{2+} \longrightarrow OH^- + Fe^{3+}$$

$$OH\cdot + H_2O_2 \longrightarrow H_2O + HOO\cdot$$

$$HOO\cdot + H_2O_2 \longrightarrow HO\cdot + H_2O + O_2$$

Trebuie notat faptul că prin aceste reacţii suplimentare apare oxigen şi exces de ioni ferici, care au un efect inhibitor [13.21].

Producerea radicalilor liberi şi deci iniţierea procesului de polimerizare radicalică a monomerilor vinilici, se poate face şi cu persulfaţi, prin descompunerea azo-bis-izobutironitrilului, a peroxidului de benzoil sau prin iradiere cu raze γ. Sistemul de iniţiere influenţează nu numai cantitatea de polimer format, dar şi măsura în care el este grefat pe substrat.

Procesul de polimerizare radicalică iniţiat de sistemul ioni feroşi — apă oxigenată s-a folosit pentru obţinerea mai multor polimeri pe fibra de lînă. S-au polimerizat interfacial următorii monomeri: nitrilul acrilic, acidul metacrilic, metacrilamida, clorura de viniliden, acrilatul de metil şi etil, metacrilatul de metil, de etil şi de n-butil. Cu acelaşi sistem de iniţiere s-au obţinut pe fibra de lînă şi copolimeri, folosind amestecuri din monomerii citaţi mai sus [13.17].

Cercetarea procesului de polimerizare interfacială a nitrilului acrilic a pus în evidenţă influenţa factorului temperatură şi a duratei de tratare asupra vitezei de depunere a polimerului. S-a arătat de asemenea că viteza de depunere a polimerului depinde de concentraţia nitrilului acrilic. Concentraţia şi *p*H-ul soluţiei de sulfat dublu de fier şi amoniu şi concentraţia în apă oxigenată, au o influenţă mai mică. Timpul trecut între impregnarea lînii cu ioni feroşi şi începutul procesului de polimerizare, precum şi *p*H-ul soluţiei de polimerizare, nu au efect important asupra randamentului în polimer.

Randamentul în polimer poate fi determinat cu suficientă exactitate, cu ajutorul următoarei ecuații, în care sînt cuprinși factorii indicați mai sus [13.21] :

$$Y = 7{,}54.10^4 \cdot e^{0{,}044T} \cdot [M]^{1{,}36} \cdot t^{0{,}7} \cdot A^{0{,}3} \cdot [H]^{0{,}34} \cdot [F]^{0{,}34}$$

în care :

Y este procentul de polimer ;
e — baza logaritmilor naturali ;
T — temperatura de polimerizare în °K ;
M — concentrația în monomer, exprimată în procente de volum ;
t — timpul de polimerizare în ore ;
A — pH-ul soluției de sulfat dublu de fier și amoniu ;
H — concentrația în apă oxigenată în g mol/l ;
F — concentrația în sulfat dublu de fier și amoniu în g mol/l.

Prezența polinitrilului acrilic pe suprafața fibrei, modifică profund proprietățile lînii. Astfel, solubilitatea lînii este mult mai mică în unii solvenți, care în mod normal o dizolvă. Cantitatea de lînă dizolvată scade aproape liniar, cînd conținutul în polimer depus pe fibră crește. Reacția Allwörden este mult mai slabă, decît în cazul fibrelor de lînă crudă. Proprietățile elastice ale fibrelor sînt practic neafectate, deși apar variații mici privind forța necesară întinderii cu 30% din lungimea fibrei. Prezența polimerului pe fibră ameliorează puțin rezistența la abraziune, dar determină o ameliorare notabilă a contracției prin piuare ; repriza lînii scade [13.18].

Polimerizarea nitrilului acrilic pe lînă se poate realiza utilizînd și persulfați ca inițiatori, cînd procesul decurge într-un timp scurt și în prezența aerului. În acest caz proprietățile fibrei privind reducerea contracției la piuare sînt aproape identice cu cele ale fibrelor pe care s-a depus polimer cu ajutorul sistemului redox H_2O_2—Fe^{2+}. Cinetica reacției de polimerizare a acrilonitrilului în prezența persulfatului este similară celei care are loc în prezența apei oxigenate și a ionilor feroși [13.19].

Acțiunea persulfatului se petrece în mediu de acid sulfuric. Datorită afinității lînii pentru ionii de persulfat concentrația acestora în interiorul fibrelor este mare și radicalii liberi se formează preferențial în acest loc.

$$S_2O_8^{2-} \longrightarrow 2\,SO_4^{\cdot-}$$

Apariția radicalilor liberi în fibră, favorizează formarea polimerului în interiorul acesteia [13.22].

Persulfatul poate fi folosit ca inițiator de polimerizare și în prezența clorurii de tetrahidroximetilfosfoniu. Această clorură

leagă oxigenul, încît procesul de polimerizare se poate face în aer. Oxigenul este un inhibitor a reacției de polimerizare inițiată de persulfat.

Rezistența lînii la contracție crește prin depunere de poliglicină. Aceasta rezultă prin polimerizarea tiazolid-2,5-dionei [13.28], din soluție apoasă, la temperatura camerei. Polimerul se poate folosi și din soluții de solvenți organici. Țesăturile de lînă tratate cu poliglicină au rezistența la abraziune de 1,5—2 ori mai mare, față de materialul netratat. Poliglicina se leagă de cheratină probabil prin legături de hidrogen.

Tratarea pentru reducerea contracției lînii cu poliglicină se poate realiza și prin polimerizarea anhidrocarboxiglicinei. Operația se face utilizînd o soluție de 2% anhidrocarboxiglicină (raportată la greutatea lînii), în apă și white-spirit sau în tricloretilen. Polimerizarea inițiată de apă, decurge cu formare de polimeri cu grad de polimerizare în jur de 30 [13.29]. Cea mai mare parte din poliglicină se concentrează în solzii lînii.

Bradbury și Rogers au făcut studiul localizării depunerilor de poliglicină pe fibrele de lînă [13.47]. Poliglicina a rezultat din polimerizarea anhidrocarboxiglicinei și a tiazolid-2,5-dionei. Cu ajutorul microscopului optic și electronic s-a observat poliglicina rezultată de la fiecare monomer, depusă sub forma unui strat de densitate și grosime variabilă la suprafața fibrei [13.30]. Figura 45 constituie imaginea suprafeței fibrei netratate, obținută la microscopul optic, iar figura 46 redă imaginea fibrei care conține 3,1% poliglicină, rezultată din polimerizarea anhidrocarboxiglicinei.

Din compararea figurilor 45 și 46 se poate observa acoperirea generală a fibrei și mascarea detaliilor suprafeței de către polimer.

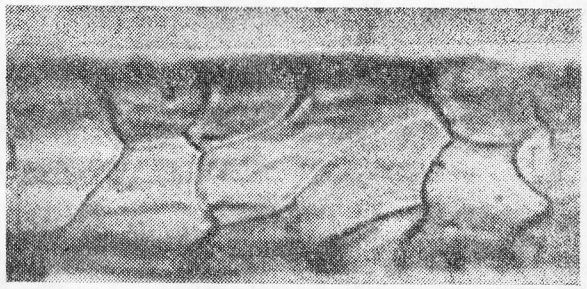


Fig. 45. Fibră martor, observată la microscopul optic.

Imagini și mai reprezentative s-au obținut cu ajutorul microscopului electronic. În figura 47 se redă imaginea fibrei netratată, iar în figura 48 se redă imaginea fibrei care conține 2% poliglicină, obținută prin polimerizarea anhidrocarboxiglicinei.

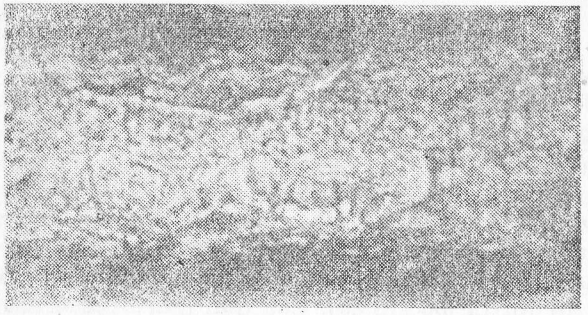


Fig. 46. Fibră tratată cu poliglicină (3,1%) observată la microscopul optic.

În timp ce pe suprafața fibrei netratată se observă net marginile solzilor (fig. 47), în cazul fibrei tratate aceste detalii sînt acoperite. Stratul de poliglicină este destul de întîmplător distribuit; se pot observa agregate de polimer care s-au depus la joncțiunea solzilor. Un mod asemănător de depunere a poliglicinei se observă și în cazul formării polimerului din tiazolid-2,5-dionei (figura 49).

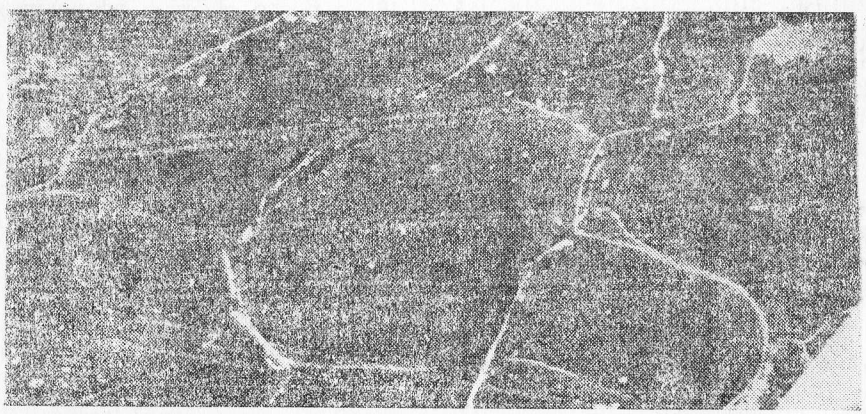


Fig. 47. Fibră martor, observată la microscopul electronic.

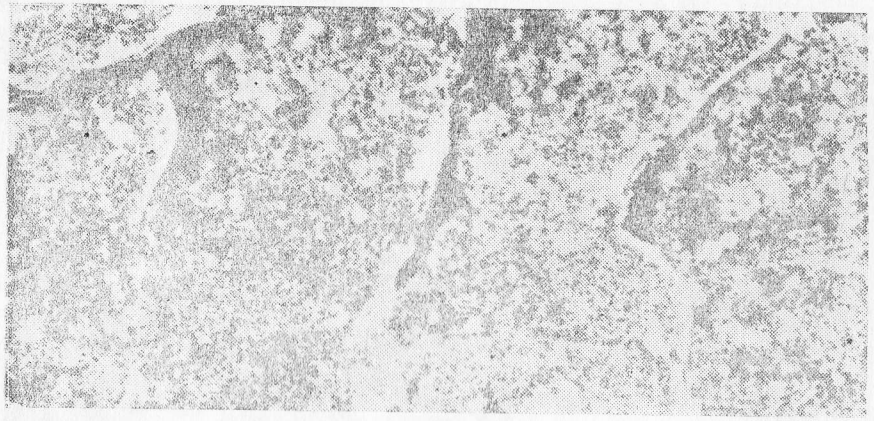


Fig. 48. Fibră tratată cu poliglicină (2%), observată la microscopul electronic.

Figura 49 redă imaginea obținută la microscopul electronic a fibrei care conține 0,85% poliglicină. Și în acest caz se observă depunerea polimerului la joncțiunea solzilor, ceea ce apare și mai convingător în figura 50. În figura 50 se redă o secțiune longitudinală a fibrei de lînă care conține 3,1% poliglicină, obținută prin polimerizarea anhidrocarboxiglicinei [13.30].

Depunerea polimerilor pe fibrele de lînă destinate producției de covoare, favorizează menținerea aspectului în timp și ameliorează comportarea la uzură. De asemenea tendința de împîslire și murdărie este mai redusă [13.22]. S-a stabilit că tratarea lînii cu polimeri vinilici duce la creșterea rezistenței la acțiunea ciupercilor.

Pe suprafața fibrei de lînă se poate forma și o varietate de copolimeri, fără ca proprietățile fundamentale pozitive ale lînii să se modifice [13.36].

În cazul depunerilor de copolimeri formați din nitril acrilic și acid metacrilic, sarcina de rupere a fibrei crește cu 30% [12.52].

13.3.2. POLICONDENSARE INTERFACIALĂ

Procesul de policondensare se petrece între molecule diferite cu grupe funcționale reactive, între care are loc reacția de condensare.

Produși macromoleculari de policondensare interfacială se obțin folosind o diamină și diclorura unui diacid dicarboxilic. Pe supra-

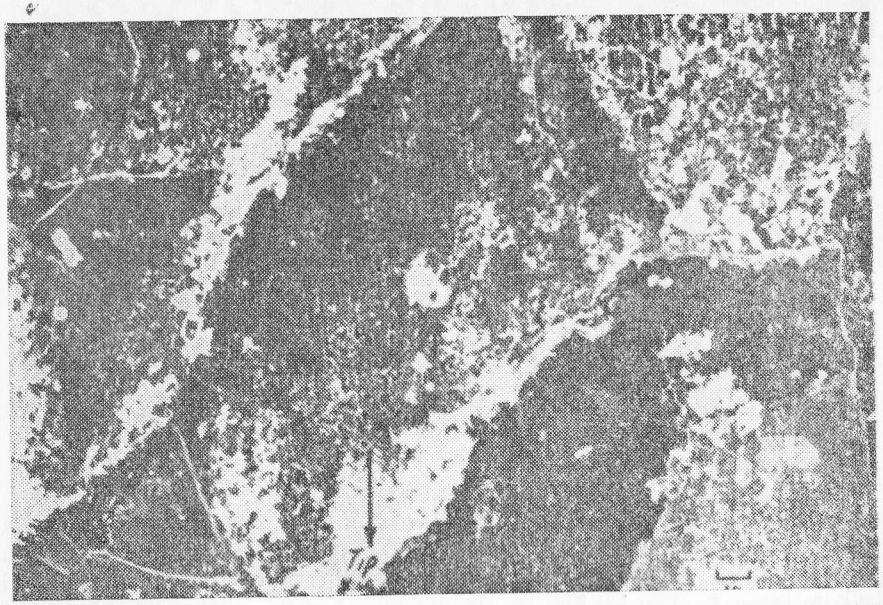


Fig. 49. Suprafața fibrei acoperită cu polimer, depus prin polimerizarea tiazolid 2,5-dionei (observată la microscopul electronic).

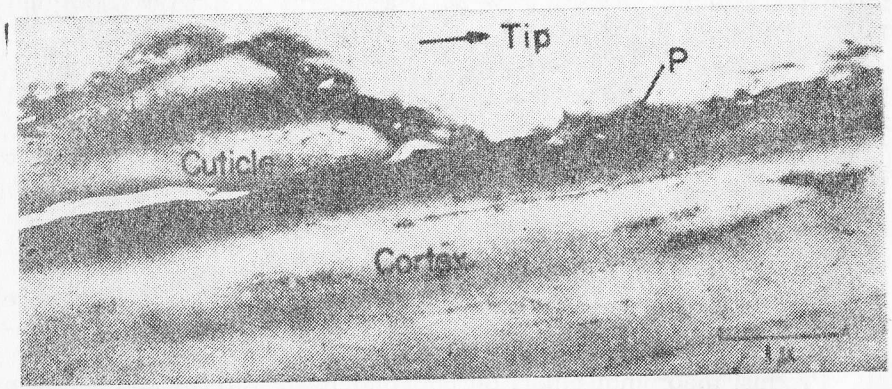


Fig. 50. Secțiunea longitudinală a fibrei de lînă pe care s-a depus 3,1% poliglicină (observată la microscopul electronic).

fața fibrei de lînă se formează filme protectoare, foarte subțiri, de ordinul a 100 Å, care modifică proprietățile lînii. Materialele de lînă se imersează în soluție de diamină și apoi în soluție de diclorură acidă, de concentrații cuprinse între 0,2 și 2%. Policondensarea se petrece foarte ușor, deoarece grupele funcționale care intervin sînt foarte reactive.

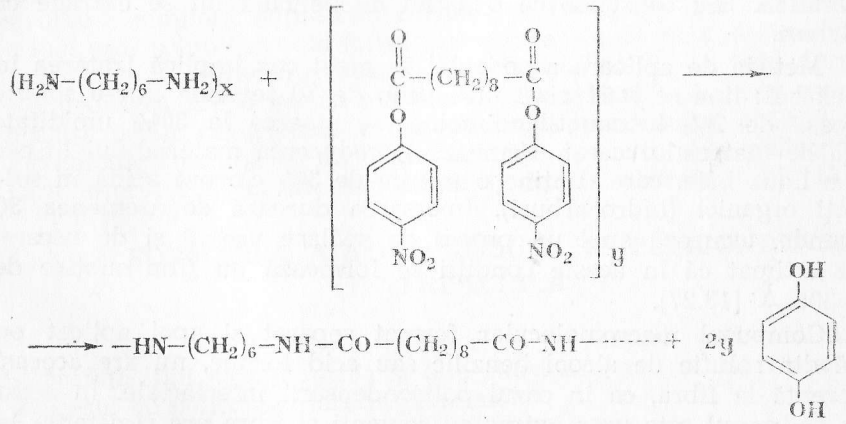
13.3.2.1. FORMAREA DE POLIAMIDE

Depunerea de pelicule fine de natură poliamidică pe suprafața fibrelor de lînă, duce la scăderea contracției prin împîslire. Acest procedeu de minimalizare a contracției este cunoscut sub numele de procedeul Wurlan [13.24]. Pe această cale se reduc și proprietățile de împîslire a lînii.

Procedeul de reducere a împîslirii constă în policondensarea interfacială a acidului sebacic esterificat cu hexametilendiamina, obținîndu-se o peliculă de nylon 6.10. Materialul curățat se tratează într-o singură baie, la temperatura de +5°, cu o emulsie apoasă formată din esterul acidului sebacic și hexametilendiamină în exces. După impregnare materialul se stoarce și se aburește timp scurt, cînd are loc policondensarea [13.25]. După aburire, lîna se tratează cu solvenți organici, pentru eliminarea produselor secundare care pot să apară în timpul policondensării. Are loc următoarea reacție :

$$(H_2N{-}R{-}NH_2)_x + (Cl{-}CO{-}R_1{-}CO{-}Cl)_x \longrightarrow$$
$$\rightarrow {-}CO{-}[{-}NH{-}R{-}NH{-}CO{-}R_1{-}CO{-}]_x{-}NH{-}$$

În cazul folosirii esterilor activați de acid sebacic și hexametilendiamină, are loc următoarea reacție:



Efectul de reducere a împîslirii depinde în primul rînd de grosimea stratului de poliamidă format. Degradarea lînii este funcție de concentrația în diamină, de durata de tratare și de temperatura la care are loc reacția. Pentru a evita degradarea lînii se folosește impregnarea în solvenți organici, cînd nu mai este necesar un exces de hexametilendiamină. Prin acest procedeu, esterul acidului sebacic și hexametilendiamina se dizolvă în solvenți organici ca: metanol, etanol, benzen, dioxan, tricloretilenă sau dimetilformamidă [13.26]. Se folosesc soluții ce conțin 5% în greutate esteri și cantități echivalente sau duble de diamină.

Materialul de lînă este curățat în prealabil, se impregnează, se stoarce și se usucă timp de 10 minute la 100° sau 10 minute la 90° sub vid. Pentru desăvîrșirea reacției de policondensare, materialul este supus unei operații de aburire. Urmează o spălare în scopul îndepărtării produselor secundare de reacție. Rezultate mai bune privind comportarea lînii la împîslire s-au obținut în cazul impregnării în tricloretilen, benzen și dioxan.

În cazul folosirii dimetilformamidei ca solvent s-au obținut foarte bune rezultate de antiîmpîslire a lînii. S-a constatat că aceste rezultate nu depind de natura esterului folosit și ele apar chiar în cazul cînd diamina se utilizează în cantități mai mici decît cantitățile echivalente de ester organic. Aceste observații au dus la elaborarea unui nou procedeu de tratare a lînii contra împîslirii, procedeul cu diamină-dimetilformamidă.

Dacă pelicula de nylon 6.10 se formează pe suprafața fibrei de lînă prin policondensarea hexametilendiaminei și diclorura acidului sebacic, este posibil ca produsul macromolecular să apară grefat pe cheratină. S-a constatat că o astfel de peliculă nu se extrage cu solvenți.

Metoda de aplicare a peliculei în acest caz implică tratarea în două băi: lîna se imersează întîi timp de 30 secunde într-o soluție apoasă de 2% hexametilendiamină, se stoarce la 50% umiditate față de materialul uscat. Urmează introducerea materialului în cea de a doua baie, care conține o soluție de 3% clorură acidă în solvenți organici (hidrocarburi). Imersarea durează de asemenea 30 secunde, urmează apoi un proces de spălare ușoară și de uscare. S-a estimat că în aceste condiții se formează un film subțire de 2—300 Å [13.27].

Compusul macromolecular format separat și apoi aplicat pe lînă din soluție de alcool benzilic sau acid formic, nu are aceeași aderență la fibră, ca în cazul policondensării interfaciale. În acest caz polimerul este ușor extras cu solvenți și fibra are rezistența la

contracție, puțin modificată. Se interpretează că prin procesul de policondensare interfacială, polimerul apare și grefat pe lînă. Acest fenomen nu este surprinzător, deoarece cheratina conține grupe aminice și oxidrilice libere, care pot participa la reacția interfacială. În această reacție cheratina este un alt produs inițial al sistemului, care trebuie considerat că este format din trei reactanți și nu numai din doi. Reacția între cheratină și polimer poate fi reprezentată prin schema :

$$L\text{—}NH_2 + Cl\text{—}CO\text{—polimer} \longrightarrow L\text{—}NH\text{—}CO\text{—polimer} + HCl$$

sau

$$L\text{—}OH + Cl\text{—}CO\text{—polimer} \longrightarrow L\text{—}O\text{—}CO\text{—polimer} + HCl$$

Dacă aceste loquri de grefare ale polimerului sînt blocate prin acetilare, înainte de policondensare interfacială, filmul de la suprafața fibrei este ușor extras cu solvenți și lîna nu prezintă rezistență la contracție. Reacția de blocare a grupelor aminice și hidroxilice se poate face cu anhidridă acetică :

$$L\text{—}NH_2 + (CH_3\text{—}CO)_2O \longrightarrow L\text{—}NH\text{—}CO\text{—}CH_3 + CH_3\text{—}COOH$$

$$L\text{—}OH + (CH_3\text{—}CO)_2O \longrightarrow L\text{—}O\text{—}CO\text{—}CH_3 + CH_3\text{—}COOH$$

Se apreciază că prin policondensare interfacială, produsul macromolecular rezultat nu este în totalitate grefat, ci numai parțial.

Lîna modificată prin policondensare interfacială cu 2% poli-(hexametilen-sebacamidă) a fost supusă digestiei de către papaină, în prezență de uree și mercapto-etanol. După devorarea lînii a rămas un reziduu puțin mai mare de 2%. La microscop se observă că acest reziduu este alcătuit din tuburi foarte mici, goale, cu o structură similară suprafeței solzoase a fibrei de lînă. Acest rest a fost ușor solubil în acid formic, ceea ce arată că nu a fost reticulat. Prin metoda ultracentrifugării materialului solvit în acid formic, s-a dedus că are o greutate moleculară de 10.000. Aceasta este de același ordin cu greutatea moleculară a produsului obținut din hexametilendiamină și diclorura acidului sebacic, prin policondensare interfacială, în aceleași condiții, dar în absența lînii [13.27].

13.3.2.2. FORMAREA ALTOR PRODUȘI DE POLICONDENSARE INTERFACIALĂ

În afară de formarea polimerilor de natură poliamidică, pe suprafața lînii se pot forma și alte substanțe macromoleculare prin procesul de policondensare interfacială.

Lîna modificată prin formarea interfacială a poliamidelor sau a poliuretanilor are o rezistență excelentă la contracție, în timp ce schimbarea elasticității și a tușeului sînt neglijabile. Rezultate încurajatoare s-au obținut și prin formare de compuși macromoleculari cu structură de poliuree, poliesteri, policarbonați etc.

Procesul de policondensare interfacială cu formare de **poliuree** are la bază reacția dintre diizocianați și diamine. Diizocianatul se găsește dizolvat într-un solvent nemiscibil cu apa, iar diamina se găsește în soluție apoasă. Are loc următoarea reacție de policondensare :

$$n\,O{=}C{=}N{-}R{-}N{=}C{=}O + n\,H_2N{-}R_1{-}NH_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow -\left[OC{-}NH{-}R{-}NH{-}CO{-}NH{-}R_1{-}NH{-}\right]_{2n}$$

Prin formare de 1—2% compus macromolecular pe lînă, rezistența la contracție prin împîslire se ameliorează mult [13.21].

Poliesterii se obțin prin policondensarea interfacială a diolilor cu dicloruri acide. Folosirea alcoxizilor corespunzători în locul diolilor este preferabilă. Are loc următoarea reacție :

$$x\,HO{-}R{-}OH + x\,Cl{-}CO{-}R_1{-}CO{-}Cl \longrightarrow$$
$$\longrightarrow -\left(-O{-}R{-}O{-}CO{-}R_1{-}CO-\right)_x - + 2\,x\,HCl$$

Poliesterii nu dau aceeași contracție la împîslire ca poliamidele, poliuretanii sau poliureele.

Policarbonații se pot obține prin policondensarea interfacială a glicolilor cu un bis-cloroformiat. Și în acest caz reacția este favorizată dacă diolul se înlocuiește cu alcoxidul său.

$$x\,HO{-}R{-}OH + x\,Cl{-}CO{-}O{-}R_1{-}O{-}CO{-}Cl \longrightarrow$$
$$\longrightarrow -\left(-O{-}R{-}O{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}O{-}R_1{-}O{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\right)_x - + 2\,x\,HCl$$

Ca și poliesterii, policarbonații conferă lînii o protecție la contracție de scurtă durată.

Lîna modificată prin formarea interfacială a poliamidelor, poliesterilor și policarbonaților este rezistentă la împîslire în timpul spălării și are rezistență sporită la abraziune, întindere și pilling. Aceste ameliorări se realizează prin depuneri de puțin compus macromolecular : 1 sau 2% [13.36].

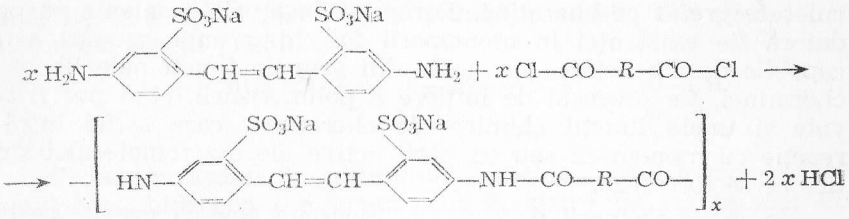
Mulți compuși macromoleculari s-au format prin policondensare interfacială, folosindu-se **formaldehidă** și **fenol** sau rezorcină, pirogalol, melamină, *2,6*-diaminopiridină și alți produși heterociclici.

Probele de lînă se introduc într-o soluție de fenol sau amine aromatice și o formaldehidă. Urmează apoi o încălzire la 90°, timp de 2 h. Urmează o spălare pentru a îndepărta produsele nereacționate.

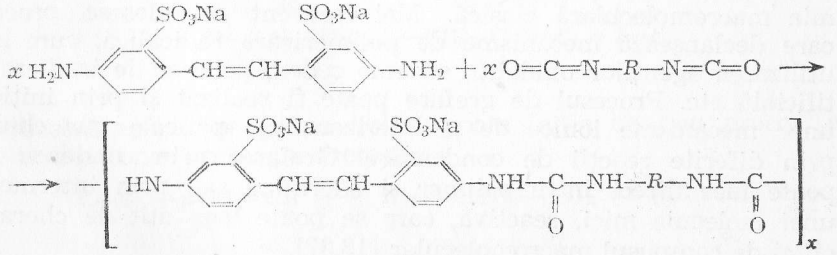
Rășinile astfel depuse pe fibră determină rezistența maximă la șifonare, pentru o creșterea în greutate a lînii cu 20%.

În cazul formării rășinilor formol-fenol, produsul se formează și în interiorul fibrei, deoarece fenolul este repede absorbit de fibră. În cazul folosirii aminelor aromatice în locul fenolului, absorbția de către fibră este mică, încît cea mai mare cantitate de produs macromolecular se formează pe suprafața fibrei [13.32].

Produși macromoleculari de policondensare interfacială se pot obține din **derivați stilbenici sulfonați** și **dicloruri acide** sau **diizocianați.** Acești produși se formează după aceeași tehnică de policondensare interfacială, folosită de Whitfield și colaboratorii [13.33], pentru obținerea poliamidelor. Practic se folosește sarea de sodiu a acidului *4,4'*-diamino-stilben-*2,2'*-disulfuric în soluție apoasă, care conține 0,1% sulfat de lauril și sodiu. Proba de lînă se imersează în această soluție, timp de 30—120 secunde, apoi se introduce într-o soluție de diclorură acidă sau diizocianat, formată dintr-un solvent nemiscibil cu apa. Urmează o stoarcere pentru îndepărtarea excesului de soluție și o încălzire la 100—115°, timp de 15 minute. Se spală cu apă [13.34]. Are loc următoarea reacție :



Dacă în loc de diclorură acidă se folosește un diizocianat, are loc reacția :



În locul sării de sodiu a acidului diamino-stilben-disulfonic se pot folosi alți derivați stilbenici.

Prin iradiere, lîna tratată cu astfel de produși se îngălbenește. Prin observații cu microscopul electronic se observă că acești compuși macromoleculari formează un film neregulat, la suprafața fibrei. Proprietățile elastice ale fibrei sînt foarte puțin afectate.

Prin formarea filmelor de produși macromoleculari de policondensare interfacială, fibrele de lînă își modifică în special proprietățile fricționale. Modificarea acestor proprietăți nu se poate explica prin legarea chimică a produsului format de cheratină [13.35], ci prin acoperirea solzilor fibrei cu o peliculă foarte fină. Oricum, prin depunerea compușilor macromoleculari de policondensare interfacială, apare un proces de stabilizare a fibrelor de lînă.

13.4. OBȚINEREA DE POLIMERI GREFAȚI PE CHERATINĂ

13.4.1. CONSIDERAȚII GENERALE

În desfășurarea proceselor de depunere a compușilor macromoleculari pe suprafața fibrei de lînă este posibil să se formeze legături covalente între polimer și cheratină ; în acest caz polimerul este grefat pe cheratină. Formarea legăturii covalente se poate datora fie existenței în monomerii folosiți a unor grupări active, capabile de a reacționa cu unele din grupele funcționale libere ale cheratinei, fie procesul de inițiere a polimerizării, cînd pot fi activate și unele funcții chimice ale cheratinei, care astfel intră în reacție cu monomerii sau cu părți active ale macromoleculei sintetice ce se formează.

În cazul obținerii de compuși macromoleculari grefați pe cheratină, nu există procedee speciale de inițiere a procesului de polimerizare sau de activare a anumitor centre din macromolecula cheratinei, ci se aplică procedeele de inițiere ce se folosesc în chimia macromoleculară clasică. Mai frecvent se folosesc procedee care declanșează mecanisme de polimerizare radicalică, cum ar fi utilizarea agenților oxidanți, sisteme redox, procese de iradiere artificială etc. Procesul de grefare poate fi realizat și prin inițierea unor mecanisme ionice de polimerizare sau pe cale pur chimică prin diferite reacții de condensare. Grefarea prin condensare se poate face direct între polimer și cheratină sau prin intermediul unei molecule mici, reactivă, care se poate lega atît de cheratină cît și de compusul macromolecular [13.37].

Scopul grefării polimerilor sintetici pe cheratina lînii constă în ameliorarea unor calități ale fibrei încît aceasta să facă față concurenței generată de fibrele sintetice.

Cel mai frecvent se grefează pe fibra de lînă monomeri vinilici ca : nitrilul acrilic, metacrilatul de metil și stirenul. Acești monomeri se grefează ușor prin tehnica iradierii, folosindu-se iradierea cu raze ultraviolete de 300 — 800 mμ În acest caz are loc un mecanism radicalic de polimerizare, iar macro-radicalul se poate lega covalent printr-un proces de coligare, cu radicalii liberi ce s-au format pe cheratină. Prin grefarea polimerilor vinilici, elasticitatea fibrei se menține și crește rezistența la rupere și alungire. Ameliorarea proprietăților mecanice ale fibrei de lînă se obține în cel mai înalt grad pentru o cantitate de polimer grefat cuprinsă între 2 și 10% [13.38].

Polimerii se pot depune și în interiorul celulelor corticale, în matrice sau în zonele microfibrilare [5.47].

13.4.2. GREFAREA DE POLIMERI VINILICI

Pentru obținerea de polimeri vinilici grefați pe cheratină, se folosesc mai frecvent nitrilul acrilic și metacrilatul de metil. Procesul de polimerizare poate fi inițiat prin iradiere, cînd va apare un mecanism radicalic. Prin iradiere apar radicali liberi și în cheratină, fie la grupa tiolică, fie la puntea cistinică. Pot avea loc următoarele reacții [13.39].

$$R\cdot + n\,CH_2{=}\underset{\displaystyle R_1}{\underset{|}{CH}} \longrightarrow R{-}(CH_2{-}\underset{\displaystyle R_1}{\underset{|}{CH}})_{n-1}{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle R_1}{\underset{|}{CH}}\cdot$$

$R\cdot$ este radicalul de inițiere al procesului. Dacă macro-radicalul smulge un hidrogen din grupa tiolică, apare un alt radical liber pe cheratină :

$$R{-}(CH_2{-}\underset{\displaystyle R_1}{\underset{|}{CH}})_{n-1}{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle R_1}{\underset{|}{CH}}\cdot + L{-}SH \longrightarrow$$

$$\rightarrow R{-}(CH_2{-}\underset{\displaystyle R_1}{\underset{|}{CH}})_{n-1}{-}CH_2{-}CH_2{-}R_1 + L{-}S\cdot$$

Radicalul apărut pe grupa tiolică poate iniția un nou proces, rezultînd polimer grefat pe cheratină :

$$L{-}S\cdot + n\,CH_2{=}\underset{\displaystyle R_1}{\underset{|}{CH}} \longrightarrow R'{-}S{-}(CH_2{-}\underset{\displaystyle R_1}{\underset{|}{CH}})_{n-1}{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle R_1}{\underset{|}{CH}}\cdot$$

Este posibil ca radicalul liber apărut pe grupa mercaptanică să se unească cu un macroradical, printr-un proces de coligare, cînd rezultă de asemenea un polimer grefat pe lînă :

$$L\text{—}S\cdot + \cdot HC(R_1)\text{—}CH_2\text{—}(CH(R_1)\text{—}CH_2)_{n-1}\text{—}R \longrightarrow$$

$$L\text{—}S\text{—}CH(R_1)\text{—}CH_2\text{—}(CH(R_1)\text{—}CH_2)_{n-1}\text{—}R$$

Dacă însă macroradicalul atacă legătura cistinică, au loc următoarele reacții :

$$R\text{—}(CH_2\text{—}CH(R_1))_{n-1}\text{—}CH_2\text{—}CH(R_1)\cdot + L\text{—}S\text{—}S\text{—}L \longrightarrow$$

$$\rightarrow R\text{—}(CH_2\text{—}CH(R_1))_{n-1}\text{—}CH_2\text{—}CH(R_1)\text{—}S\text{—}L + L\text{—}S\cdot$$

Radicalul nou rezultat L—S. reacționează după schemele indicate mai sus, cînd rezultă polimeri grefați.

Dacă se lucrează cu lînă redusă, polimerizarea decurge mai repede și se leagă covalent de cheratină o cantitate mai mare de produs molecular ; prin urmare între cheratină și polimer apar punți tioeterice.

Este cunoscut că radicalii liberi pot extrage atomi de hidrogen din alte molecule, cînd are loc practic un transfer de lanț :

$$R\cdot + R_1\text{—}H \longrightarrow R\text{—}H + R_1\cdot$$

În cazul cheratinei radicalul inițiator de polimerizare, sau un macroradical, pot extrage hidrogen nu numai din grupa tiolică, ci și de la o grupă aminică, de la un atom de carbon terțiar, sau de la o grupare metilenică activă (—CO—CH_2—). Prin aceste reacții de transfer de lanț macromolecula cheratinei apare ca macroradical și poate duce la grefarea polimerului la unul din punctele indicate mai sus. Grefarea pe un carbon terțiar a acrilo-nitrilului poate avea loc după schema : [13.18], [13.21].

$$R\cdot + \text{—}CO\text{—}CH(R)\text{—}NH\text{—} \longrightarrow R\text{—}H + \text{—}CO\text{—}\dot{C}(R)\text{—}NH\text{—}$$

$$\text{—}CO\text{—}\dot{C}(R)\text{—}NH\text{—} + n\,CH_2{=}CH\text{—}CN \longrightarrow \text{—}CO\text{—}CR(CH_2\text{—}CH(CN)\text{—}CH_2\text{—}CH(CN)\cdot)\text{—}NH\text{—}$$

Macroradicalul sintetic grefat pe cheratină se poate stabiliza pe diferite căi, bine cunoscute pentru chimia macromoleculară.

Formarea radicalilor liberi pe lîna iradiată cu radiații γ în procesul de grefare a poliacrilonitrilului, s-a demonstrat pe cale spectrală [13.40]. S-a arătat că în fibra de lînă concentrația radicalilor liberi crește cu creșterea dozei de iradiere. Dacă iradierea lînii se face în prezența aerului, concentrația în radicali liberi nu crește, deoarece în aceste condiții, radicalii se transformă foarte repede, pe măsura formării lor.

Creșterea greutății lînii datorită procesului de depunere a poliacrilonitrilului, prin procesul inițiat de radiații γ, poate ajunge pînă la 27%. Cantitatea de polimer format este direct proporțională cu rădăcina pătrată a concentrației radicalilor. Polimerul este uniform distribuit în jurul fibrei. Indicii de solubilitate duc la interpretarea că polimerul este grefat pe cheratină [13.40].

Nitrilul acrilic poate polimeriza pe lînă și în prezența unor catalizatori specifici ca bis-acetil-acetonatul de cupru, tricloracetatul de amoniu sau acidul tricloracetic [13.41]. Se pot folosi drept catalizatori și amestec din aceste substanțe. Viteza de formare a polimerului în prezența unor astfel de catalizatori, este o funcție liniară a concentrației nitrilului acrilic, la temperatura de 62°, în mediu apos.

Cînd s-a folosit drept catalizator tricloracetatul de amoniu și acetilacetonatul de cupru, în soluție metanolică s-a format o anumită cantitate de polimer grefat. Prin folosirea acidului tricloracetic și acetil-acetonatului, soluțiile de grefare au fost acidifiate de prezența acidului tricloracetic, desorbit de pe lîna impregnată în prealabil cu catalizator ; în acest caz grefarea depinde de *p*H. Mărimea acidității nu favorizează grefarea. Viteza difuziei catalizatorului în lînă crește cu ridicarea temperaturii.

Viteza de grefare este accelerată de creșterea temperaturii, așa cum rezultă și din figura 51 [13.42]. În această figură se prezintă

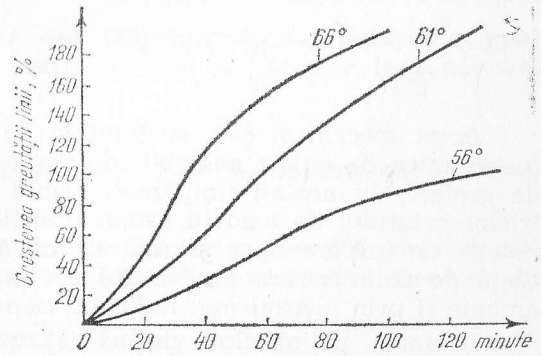


Fig. 51. Creșterea în greutate a lînii grefată cu polimer nitrilo-acrilic, funcție de timp la 56°, 61° și 66°.

creșterea în greutate a lînii %, funcție de timp, pentru trei temperaturi : 56°, 61° și 66°.

Mecanismul reacției de inițiere propus de Bamford pentru sistemul bis — acetilacetonatul de cupru — tricloracetat de amoniu este următorul :

$$\begin{matrix}\delta-O\\ \delta-O\end{matrix}\!\!>C-CCl_3 \longrightarrow CO_2 + {}^-CCl_3$$

$${}^-CCl_3 + Cu^{2+} \longrightarrow \cdot CCl_3 + Cu^+$$

La *p*H scăzut, deci în condiții acide are loc reacția

$${}^-CCl_3 + H^+ \longrightarrow HCCl_3$$

Rezultă că mediul acid împiedică apariția radicalilor liberi. $\cdot CCl_3$, legînd anionii ${}^-CCl_3$, factori care pot iniția procesul de polimerizare, fie prin mecanism radicalic, fie prin mecanism anionic.

Rezultatele practice obținute susțin că prezența ionului de tricloracetat accelerează viteza de reacție. Această observație duce la interpretarea desfășurării reacției după un mecanism ionic :

$${}^-CCl_3 + CH_2{=}CH{-}CN \longrightarrow CCl_3{-}\underset{\underset{CN}{|}}{CH}{-}CH_2{}^-$$

$$CCl_3{-}\underset{\underset{CN}{|}}{CH}{-}CH_2{}^- + CH{=}CH_2 \longrightarrow CCl_3{-}\underset{\underset{CN}{|}}{CH}{-}CH_2{-}\underset{\underset{CN}{|}}{CH}{-}CH_2{}^-$$

În mediu acid macro-anionul se stabilizează repede și faza de propagare a reacției se întrerupe :

$$CCl_3{-}(\underset{\underset{CN}{|}}{CH}{-}CH_2)_n{-}\underset{\underset{CN}{|}}{CH}{-}CH_2{}^- + H^+ \longrightarrow CCl_3{-}(\underset{\underset{CN}{|}}{CH}{-}CH_2)_2{-}\underset{\underset{CN}{|}}{CH}{-}CH_3$$

Acest mecanism este susținut și de observația că o cantitate foarte mică de cupru absorbit, determină o viteză mare a reacției de grefare. În același timp mecanismul explică rolul favorabil al tricloracetatului de amoniu asupra reacției de grefare. Deoarece în reacția de inițiere apar și radicali liberi, nu este exclus ca procesul de polimerizare să decurgă concomitent și prin mecanismul anionic și prin mecanismul radicalic.

Grefarea polimerilor vinilici (stiren și clorură de viniliden) s-a efectuat și prin inițierea reacției de către radiații ultraviolete concomitent cu descărcările electrice în atmosferă, sub forma „efluviilor" [13.43]. Pe această cale se ameliorează proprietățile mecanice ale cheratinei ; au loc probabil fenomene de reticulare a cheratinei.

O altă cale de grefare a lînii cu polimeri vinilici constă în a determina apariția unor centre active pe cheratină, prin descompunerea sărurilor de diazoniu. Sărurile de diazoniu se pot obține fie prin diazotarea directă a cheratinei, fie prin introducerea pe cale chimică a unor noi grupe aminice diazotabile. Centrele active rezultate prin descompunerea termică a sărurilor de diazoniu pot iniția procese de polimerizare a monomerilor, formîndu-se polimerii grefați [13.44]. Admițînd că prin descompunerea sărurilor de diazoniu a apărut un centru radicalic pe cheratină, procesul grefării polimerului poate fi presupus că are loc după schema :

$$L{-}R\cdot + n\,(CH_2{=}\underset{\underset{CN}{|}}{CH}) \longrightarrow L{-}R{-}CH_2{-}\underset{\underset{CN}{|}}{CH}{-}(CH_2{-}\underset{\underset{CN}{|}}{CH})_{n-2}{-}CH_2{-}\underset{\underset{CN}{|}}{CH}\cdot$$

Stabilizarea macroradicalului se va face după una din căile clasice.

13.4.3. GREFAREA ALTOR CATEGORII DE POLIMERI

Pittman a arătat că derivații de aziridină au proprietatea de a reacționa cu lîna. Acești derivați se pot ușor prepara din cloruri acide fluorurate cu etilenamină ciclică :

$$R_f{-}CO{-}Cl + HN\!\!<\!\!\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix} \longrightarrow R_f{-}CO{-}N\!\!<\!\!\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix} + HCl$$

Derivații de aziridină sînt capabili să reacționeze cu unele grupe funcționale din cheratina lînii și să formeze legături covalente :

$$R_f{-}CO{-}N\!\!<\!\!\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix} + HOOC{-}L \longrightarrow R_f{-}CO{-}NH{-}CH_2{-}CH_2{-}OOC{-}L$$

Compușii de aziridină pot și polimeriza ; se pot concepe două mecanisme de polimerizare, rezultînd compuși macromoleculari heterocatenari sau carbocatenari :

$$nR_f{-}CO{-}N\!\!<\!\!\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix} \longrightarrow -(-\underset{\underset{CO-R_f}{|}}{N}-CH_2-CH_2-)-_n$$

Dacă se concepe o rearanjare intramoleculară a compusului de aziridină, poate rezulta un derivat de *N*-vinil-amidă :

$$R_f\text{—CO—NH—CH=CH}_2 \longrightarrow \text{—(—CH(NH—CO—}R_f\text{)—CH}_2\text{—)—}_n$$

Lîna a fost tratată cu doi derivați aziridinici : perfluor-octanoil-aziridina și perfluor-glutaril-bis-aziridina. Primul se prepară după schema :

$$CF_3\text{—}(CF_2)_6\text{—CO—Cl} + HN\langle \text{CH}_2\text{—CH}_2 + (C_2H_5)_3N \xrightarrow[-30^\circ]{(C_2H_5)_2O}$$

$$\rightarrow CF_3\text{—}(CF_2)_6\text{—CO—N}\langle \text{CH}_2\text{—CH}_2 + (C_2H_5)_3N\cdot HCl$$

Clorhidratul de trietil-amină se îndepărtează repede din soluție, iar compusul preparat se păstrează la temperaturi scăzute. Perfluor glutaril-bis-aziridina se prepară după schema [13.45] :

$$Cl\text{—CO—}(CF_2)_3\text{—CO—Cl} + 2\ HN\langle \text{CH}_2\text{—CH}_2 + NaOH \xrightarrow[+5^\circ]{\text{benzen}}$$

$$\text{CH}_2\text{—CH}_2\rangle N\text{—OC—}(CF_2)_3\text{—CO—N}\langle \text{CH}_2\text{—CH}_2 + 2\ NaCl$$

Acești derivați aziridinici au fost aplicați pe țesături de lînă; ei polimerizează foarte ușor la temperatura camerei. Polimerizarea lor pe lînă nu produce schimbări importante fibrei de lînă, dar îi conferă însușiri oleofobe.

Pe fibra de lînă se pot grefa copolimeri rezultați din 1,1-dihidroperfluoroetil-acrilat și clorură de metacriloil :

$$CH_2\text{=CH—COO—CH}_2\text{—}(CF_2)_6\text{—}CF_3\ ;\quad CH_2\text{=C(CH}_3\text{)—CO—Cl}$$

Reacția de grefare a acestor copolimeri poate avea loc prin eliminarea de acid clorhidric între grupările de clorură acidă și grupele hidroxilice și aminice ale cheratinei [13.46]. Lîna grefată cu astfel de compuși macromoleculari are rezistență mai bună la degradări alcaline, acide și oxidante.

Legături covalente între cheratină și polimeri sintetici rezultă prin tratarea lînii cu substanțe sintetice de apretare. În acest scop lîna se tratează cu substanța denumită *sintapret LKF* (Bayer), care

are o structură poliuretanică și conține grupe reactive de izocianat. Prin intermediul acestor grupe polimerul poate reacționa cu funcțiile aminice sau hidroxilice ale cheratinei, grefîndu-se [13.48]. S-a pus în evidență că *sintapretul LKF* se leagă în special de grupele aminice ale lizinei. Lîna tratată cu sintapret are o excelentă rezistență la contracție, dacă s-a reținut pe cheratină o cantitate de polimer mai mare decît 2,2%. În general poliuretanii au proprietatea de a determina stabilizarea dimensională a fibrei. În acest scop se pot folosi și poliureele [13.49].

Este interesant de notat faptul că cheratina lînii poate fi grefată și cu alte proteine, folosind epoxizii ca agenți de reticulare între cele două proteine. Operația se desfășoară la 140—160°, cînd se depune 1,5—5,5% proteină pe lînă.

S-au făcut reticulări cu proteine extrase din colagen, cu zeină, cazeină și altele [13.50]. Cele mai bune rezultate privind durata grefării și modificarea proprietăților lînii s-au obținut prin grefarea proteinelor extrase din colagen.

BIBLIOGRAFIE

13.1. Carter, E. G. *Quelques aspects scientifiques de l'appret des tissus de laine.* Bull. I.T.F., 53, 1955, p. 13.

13.2. Duck, E. W., Friedl, A. R. *The Shrinkproofing of Wool Using Modified Polybutadiene Rubbers.* Text. Res. J., 36, 8, 1966, p. 724.

13.3. Feldtman, H. D., McPhee, J. R., Pratt, A. J. *Treatment of Wool with Polyolefins.* Text. Res. J., 37, 1, 1967, p. 46.

13.4. Feldtman, H. D., McPhee, J. R. *The Spreading and Adhesion of Polymers on Wool.* Text. Res. J., 34, 7, 1964, p. 634.

13.5. Whitfield, R. E., Remy, D. E., Pittman, A. G., Wasley, W. L. *Reactive Polymer Finishes for Wool. III. Phase Boundary Cross — Linking of Polyethylene Derivates.* Text. Res. J., 36, 5, 1966, p. 401.

13.6. Whitfield, R. E., Wasley, W. L. *Wool Treatment with Reactive Polyethylene Finishes.* Text. Res. J., 34, 11, 1964, p. 939.

13.7. Feldtman, H. D., McPhee, J. R. *The Treatment of Wool with Aqueous Dispersions of Self-Crosslinking Polyacrylates.* Text. Res. J. 35, 2, 1965, p. 150.

13.8. Reich, F. *Synthappret LKF in der Filzfreiausriistung von Wolle.* Melliand Textilber., 50, 3, 1969, p. 305.

13.9. De Boos, A. G. *Wool-Polymer System : The Wrinkle — Recovery and Handle of Wool Fabrics Treated with Polyurethane Elastomers.* J. Text. Inst., 67, 2, 1976, p. 37.

13.10. Pardo, C. E. *Improvements in Epoxy — Amino Polyamide Finishes for Easy — Care Wool Fabrics.* J. Text. Inst., 51, 12, Part II, 1960, p. T 1462.

13.11. Jones, F. W. *Wool — Polymer Systems : The Effect of Elastomers on the Wrinkle — Recovery of Wool.* J. Text. Inst., 64, 5, 1973, p. 263.

Capitolul XIV

FORMAREA DE LEGĂTURI TRANSVERSALE ÎN CHERATINĂ

Creşterea gradului de reticulare a cheratinei din lînă se poate realiza atît cu ajutorul substanţelor anorganice, cît şi cu ajutorul substanţelor organice.

Posibilităţile introducerii de noi legături transversale, folosind substanţe organice, sînt deosebit de numeroase şi în capitolele precedente s-au indicat cîteva exemple.

Pentru ca o substanţă organică să fie un bun reticulant al cheratinei, trebuie să îndeplinească cîteva condiţii : să nu afecteze proprietăţile fundamentale ale fibrei, să aibă grupe funcţionale reactive care să ducă la formarea de reticulări stabile, deci molecula agentului de reticulare să fie polifuncţională. Substanţa de reticulare nu trebuie să polimerizeze în condiţiile reacţiei şi să aibă grupele funcţionale de reactivitate egală ; de asemenea această substanţă nu trebuie să se descompună şi să nu reacţioneze cu moleculele mediului de reacţie.

14.1. ASPECTE GENERALE

Prezenţa în macromolecula cheratinei a legăturilor transversale cistinice, conferă acesteia un anumit grad de insolubilizare, limitează umflarea fibrei, contribuie la creşterea rezistenţei etc. Legăturile disulfurice însă sînt legături puţin stabile şi ele constituie locul de atac a celor mai mulţi reactivi chimici. Prin scindarea punţii cistinice, apar deseori grupe tiolice. Grupele tiolice libere, contribuie la un proces de schimbare a poziţiei legăturilor disulfurice, ceea ce duce la modificarea proprietăţilor mecanice ale fibrei.

Introducerea de noi legături transversale în cheratină, urmăreşte în unele cazuri blocarea grupelor mercaptanice, încît interschimbul cu grupele disulfurice este împiedicat. Uneori structura cheratinei se poate stabiliza prin convertirea legăturilor disulfurice existente, în forme mai stabile. În afară de aceste posibilităţi, reticularea şi deci stabilizarea cheratinei se poate face şi prin introducerea de noi legături covalente, prin intermediul unor molecule organice reactive. Aceste molecule vor reacţiona cu diferite grupări din catenele laterale ale cheratinei, de la diferite lanţuri polipeptidice, formînd reticulări prin legături covalente. Din grupele funcţionale libere ale cheratinei pot participa la astfel de reacţii grupele aminice, guanidinice, hidroxilice, carboxilice, mercaptanice etc.

Introducerea de noi legături transversale în cheratină stabilizează comportarea lînii la temperatură, scade solubilitatea în reactivi chimici specifici, micşorează umflarea fibrei etc. [14.1]. Prin folosirea testelor de solubilitate, umflare şi contracţie se obţin informaţii cu caracter general, care pot duce la concluzia dacă cheratina a fost reticulată sau nu. Problema mai delicată şi dificil de rezolvat, constă în a stabili cu exactitate locul în care s-a format reticularea, care grupare funcţională şi care rest de acid a participat la reacţie.

Pentru a stabili locul reticulării se folosesc metode indirecte. Acestea constau în a hidroliza lîna reticulată şi pe cale cromatografică sau electroforetică se pun în evidenţă din hidrolizatele lînii speciile noi de molecule formate prin reticulare. Identificarea lor se face apoi pe cale de sinteză. Produsul sintetic se foloseşe şi ca probă de control, privind comportarea în cromatografiere şi electroforeză. Această metodă de urmărire şi de precizare a locului reticulării în cheratină poate fi practicată numai în cazul cînd legăturile noi formate prin reticulare, sînt stabile la hidroliza acidă sau alcalină.

În cazul cînd legăturile covalente dintre molecula reticulantă şi cheratină sînt hidrolizabile, mecanismul reacţiei poate fi presupus pe consideraţii teoretice şi susţinut cu reacţii dintre acizi aminici liberi, consideraţi că participă la reticulare şi moleculele de agent de reticulare.

Scopul major al introducerii de noi legături transversale în cheratină constă în ameliorarea proprietăţilor fizico-mecanice ale fibrei şi creşterea rezistenţei faţă de unii agenţi chimici. Prin compararea indicilor fizico-mecanici obţinuţi pentru o probă de lînă reticulată, cu cei ai unei probe martor se obţin informaţii indirecte asupra reticulării. Deosebit de eficiente în acest caz sînt curbele sarcină-alungire. Este uşor de înţeles că introducerea de noi legături transversale în cheratină, scade mobilitatea lanţurilor polipeptidice şi deci împiedică deformarea plastică. Extensibilitatea fibrei astfel modificată scade, iar rezistenţa mecanică creşte cu frecvenţa reticulării.

Dacă determinarea curbelor sarcină-alungire se face în stare umedă a fibrei, cînd legăturile de hidrogen sînt afectate, efectele legăturilor transversale noi, sînt mai ușor de pus în evidență [14.2]. Prin studierea aprofundată a curbelor rezultate din transcrierea grafică a indicilor fizico-mecanici, se pot face aprecieri și asupra localizării legăturilor transversale în anumite regiuni morfologice din fibră. De exemplu, dacă extinderea fibrei este redusă după reticulare, se poate interpreta că noile punți transversale s-au format în regiunile microfibrilare și au stabilizat configurația α-helix.

Prezența legăturilor transversale influențează proprietățile de umflare a lînii în diferiți reactivi. Prin creșterea gradului de reticulare umflarea fibrei de lînă, în apă sau în soluții de acid formic, scade mult. Umflarea redusă în acid formic se consideră drept o consecință a reticulării matricei.

Proprietatea fibrei de lînă de a se contracta în diferiți reactivi servește de asemenea pentru punerea în evidență a reticulării. În mod normal lîna crudă se contractă în soluții de bisulfit de sodiu, în soluții de fenol și în soluții de bromură de litiu [14.3]. Fiecare dintre aceste substanțe provoacă fenomenul de supracontracție prin desfacerea legăturilor de hidrogen sau prin reducerea grupei disulfurice (cazul bisulfitului), încît apar procese de „dezordonare", care contribuie la scurtarea fibrei. Prezența noilor legături transversale nu permite alunecarea lanțurilor polipeptidice și contribuie la stabilizarea cheratinei. Deci scăderea contracției fibrei în diferiți reactivi, demonstrează apariția reticulării. Desigur că testul de supracontracție poate fi util numai pentru acele probe de lînă la care legăturile noi transversale sînt stabile în mediul de contracție.

Rigiditatea lînii este o altă proprietate care ajută la detectarea reticulării, în special în zonele matriciale. În acest scop se determină proprietățile torsionale ale fibrei. Dacă se introduc noi legături transversale, prin intermediul aldehidei formice de exemplu, prezența lor se manifestă clar în proprietățile torsionale ale fibrei [14.5].

Se cunosc multe alte căi de identificare a reticulării. Astfel, prin determinarea conținutului în grupe aminice sau carboxilice libere din cheratina lînii, prin testare înainte și după reticulare, se poate evidenția apariția reticulării, precizîndu-se și locul unde s-a format.

În toate operațiile ce se desfășoară asupra lînii, atît pentru introducerea de noi legături transversale cît și pentru detectarea lor un rol important joacă *p*H-ul soluțiilor de reactivi folosiți. Acest parametru trebuie întotdeauna determinat [14.4].

14.2. RETICULĂRI INDUSE DE SUBSTANȚE ANORGANICE

Substanțele anorganice pot forma noi reticulări în cheratină după două căi principale:

a) formare de legături covalente transversale noi, ca rezultat al unor modificări chimice determinate de acțiunea substanțelor anorganice. Ca rezultat al acestor modificări apar noi grupe reactive, capabile de a reacționa între ele sau cu alte grupe funcționale, încît să formeze noi legături transversale, neexistente în cheratină. Se poate aprecia că în acest caz substanțele anorganice provoacă astfel de modificări chimice, încît cheratina devine capabilă de autoreticulare. Formarea legăturilor lanticoninice în prezența hidroxizilor sau carbonaților alcalini, constituie un exemplu clasic de formare a noi legături transversale, care nu includ elemente sau fracțiuni de moleculă intervenite din exteriorul cheratinei ;

b) stabilirea de legături covalente prin intermediul unor ioni, care formează o nouă legătură transversală între două lanțuri polipeptidice. La această legătură participă grupări funcționale aparținînd catenelor laterale ce se găsesc legate de scheletul celor două lanțuri polipeptidice, care se vor reticula.

14.2.1. RETICULĂRI PRIN MODIFICAREA LEGĂTURILOR TRANSVERSALE EXISTENTE

Gruparea —S—S— se descompune ușor după un mecanism hidrolitic, sub acțiunea vaporilor de apă, a hidroxidului de sodiu, a sulfitului și bisulfitului de sodiu etc. Are loc reacția :

$$L\text{—}CH_2\text{—}S\text{—}S\text{—}CH_2\text{—}L + H_2O \longrightarrow L\text{—}CH_2\text{—}SH + L\text{—}CH_2\text{—}S\text{—}OH$$

Acidul sulfenic rezultat se poate condensa cu grupele aminice libere din lizină sau arginină, formînd legături transversale sulfenamidice:

$$L\text{—}NH_2 + HO\text{—}S\text{—}CH_2\text{—}L \longrightarrow L\text{—}NH\text{—}S\text{—}CH_2\text{—}L + H_2O$$

În prezența bisulfitului de sodiu reacția se poate reprezenta după schema:

$$L\text{—}CH_2\text{—}S\text{—}S\text{—}CH_2\text{—}L + NaHSO_3 \longrightarrow L\text{—}CH_2\text{—}SNa + L\text{—}CH_2\text{—}S\text{—}SO_3H$$

$$L\text{—}NH_2 + L\text{—}CH_2\text{—}S\text{—}SO_3H \longrightarrow L\text{—}NH\text{—}S\text{—}CH_2\text{—}L + H_2SO_3$$

Compușii sulfenamidici nu se pot izola din lînă, deoarece legătura nouă formată nu este stabilă la hidroliza acidă. Formarea acestei legături transversale poate fi acceptată pe considerente teoretice.

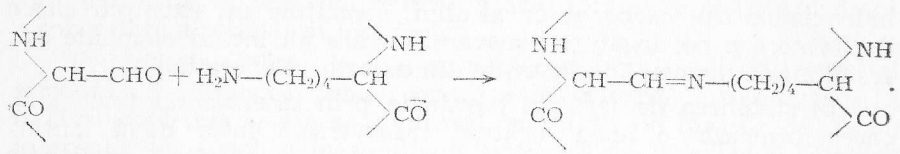
În medii alcaline generate de hidroxid de calciu, hidroxid de bariu etc., acidul sulfenic format prin hidroliza legături disulfurice se poate transforma într-o aldehidă :

$$L\text{—}CH_2\text{—}S\text{—}OH \longrightarrow L\text{—}CHO + H_2S.$$

Prin condensarea grupării aldehidice cu grupele aminice libere se pot forma noi reticulări, prin baze Schiff sau prin legături azometinice :

$$L\text{—}CHO + H_2N\text{—}L \longrightarrow L\text{—}CH{=}N\text{—}L + H_2O.$$

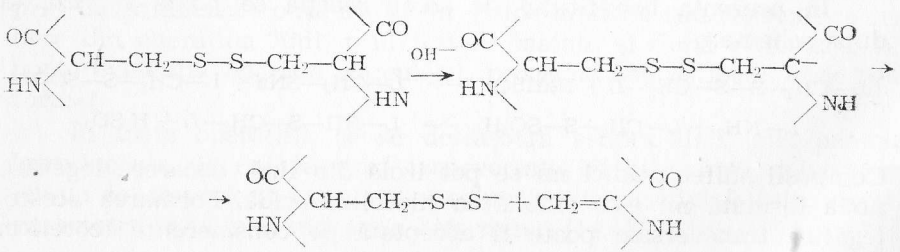
În cazul cînd gruparea aldehidică se condensează cu gruparea aminică a lizinei, are loc reacția [14.6].

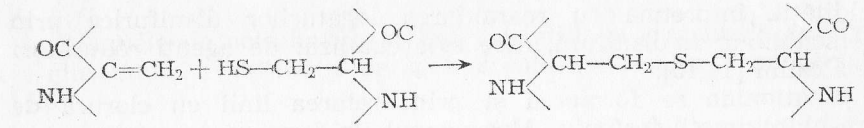


Faptul că la hidroliza acidă nici grupările azometinice nu sînt stabile, identificarea produșilor formați și deci demonstrarea mecanismului nu se poate face direct, folosind metoda cromatografică.

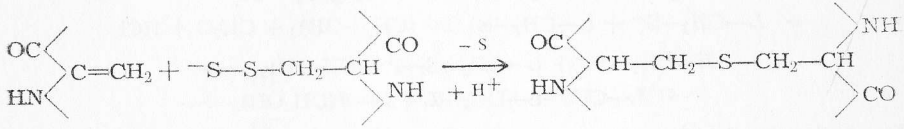
Cea mai importantă legătură transversală rezultată prin modificarea legăturii cistinice, este legătura lantioninică. Lantionina se formează prin tratarea lînii în prezență de hidroxizi, carbonați și bicarbonați alcalini, în prezența hidroxidului de amoniu, a boraxului, a altor reactanți nucleofili, a căldurii etc.

S-au propus mai multe mecanisme de formare a lantioninei. În mediu alcalin legătura disulfurică se poate transforma, rezultînd un rest de acid amino-acrilic. Prin adiția unei grupe tiolice la dubla legătură a acestui rest se formează lantionină. Acest mecanism de formare a lantioninei implică atacul agentului nucleofil asupra atomului de hidrogen din poziția α, urmînd o reacție de β-eliminare, prin mecanism nucleofil bimolecular:



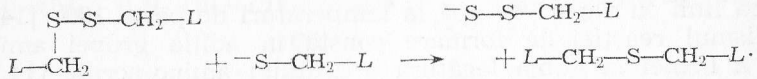


Formarea lantioninei se poate explica și prin eliminarea sulfului : de forma :



Un astfel de mecanism este susținut de faptul că prin înlocuirea hidrogenului din poziția α, rezultă mai mare stabilitate la atacul alcalin ; de asemenea poliamidele care au legături transversale de forma : $\rangle N\text{—}CH_2\text{—}S\text{—}S\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}N\langle$, nu formează lantionină [14.2]. Viteza formării lantioninei crește cu concentrația în anioni OH^-, deci cu creșterea *p*H-ului. Sărurile care favorizează umflarea fibrei, ca bromura de litiu și iodura de sodiu, determină creșterea vitezei de formare a lantioninei, în timp ce clorura de sodiu are efect opus. Prin apariția legăturilor tioeterice, lanțurile polipeptidice devin mai strînse și apare un fenomen de stenozare [14.7].

Zahn și colaboratorii [4.28] au arătat că lantionina se poate forma direct printr-un atac nucleofil al cisteinei asupra cistinei :



Lantionina se formează și prin acțiunea cianurii de potasiu, după schema :

$$L\text{—}CH_2\text{—}S\text{—}S\text{—}CH_2\text{—}L + KCN \rightarrow L\text{—}CH_2\text{—}SNa + L\text{—}CH_2\text{—}S\text{—}CN \xrightarrow{-KCSN} L\text{—}CH_2\text{—}S\text{—}CH_2\text{—}L.$$

Anionul CN^- are rol catalitic [14.8]. Acest anion catalizează reacția de formare a lantioninei și din acid amino-acrilic și cisteină. Formarea lantioninei afectează contracția în fenol, dar nu este nici o legătură între fixarea lînii și numărul de legături tioeterice formate în cheratină [14.9]. Mecanismul chimic al fixării lînii implică rearanjarea legăturilor de hidrogen sub influența căldurii și

umidității, împreună cu rearanjarea legăturilor disulfurice prin interschimbul tio/disulfură, care este catalizat de agenți reducători sau alcalini [14.10].

Lantionina se formează și prin tratarea lînii cu clorură de tetra-hidroximetil-fosfoniu. Mecanismul de formare se explică prin caracterul puternic nucleofil al clorurii de fosfoniu, care atacă direct legătura disulfurică [14.17].

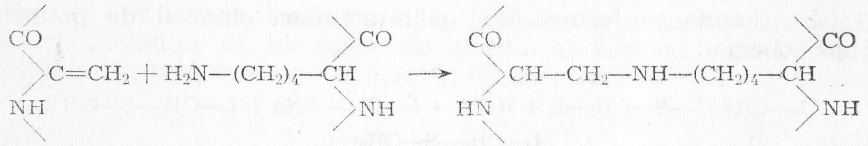
$$L—CH_2—S—S—CH_2—L + [(HO—CH_2)_4P]^+ Cl^- \longrightarrow$$
$$\rightarrow L—CH_2—S^- + L—CH_2—S—P^+(CH_2—OH)_3 + CH_2O + HCl$$
$$L—CH_2—S^- + L—CH_2—S—P^+(CH_2OH)_3 \longrightarrow$$
$$\rightarrow L—CH_2—S—CH_2—L + S{=}P(CH_2OH)_3$$

Dozările de lantionină arată că lîna tratată cu soluții apoase de clorură de fosfoniu, la $pH = 2$, timp de 2 h la 70°, are un conținut mult mai ridicat în lantionină.

Jenkins și Wolfram [11.19] au arătat că prin tratarea lînii cu clorură de tetra-hidroxi-metil-fosfoniu are loc reducerea grupei -S-S-, dar și legarea coordinativă a compusului de fosfoniu la unul din atomii de sulf :

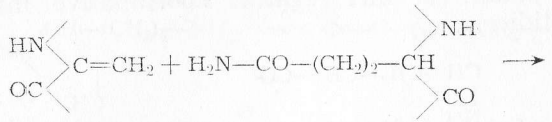
$$L—CH_2—S—S—CH_2—L + [P(CH_2OH)_4]^+ Cl^- \longrightarrow$$
$$\rightarrow L—CH_2—S—S—CH_2—L + CH_2O + HCl$$
$$\uparrow$$
$$P(CH_2OH)_3$$

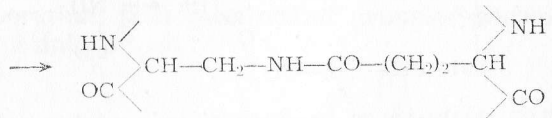
Prin tratarea lînii în mediu alcalin, în afară de legătura lantioninică, se formează și o altă legătură transversală prin puntea lizino-alanină. Ca și lantionina, lizino-alanina se formează și prin tratarea lînii cu vapori de apă la temperaturi de peste 100° [14.11]. Mecanismul reacției de formare constă în adiția grupei aminice libere a lizinei la dubla legătură a acidului amino-acrilic [14.12] :



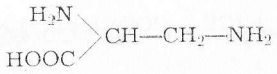
Acidul amino-acrilic poate să rezulte și din serină nu numai din cistină. Lizino-alanina se poate forma și în prezența sulfurii de sodiu, a cianurii de potasiu etc. Apariția acestei legături transversale duce la creșterea insolubilizării lînii în uree-bisulfit, ca și în cazul formării lantioninei. Sub influența temperaturii, cantitatea de lizino-alanină formată este mai mică decît cantitatea de lantionină.

Resturile de acid amino-acrilic pot adiționa și grupele amidice ale glutaminei, rezultînd și pe această cale noi legături transversale [14.6].

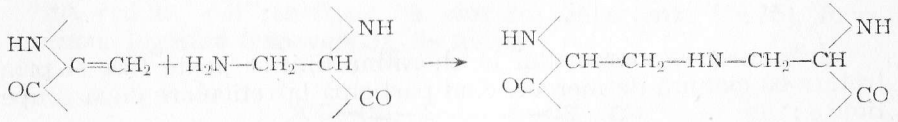




Această legătură apare în lîna tratată cu hidroxid de amoniu, amine primare și amine secundare. Din hidrolizatele lînii astfel tratată s-a identificat prezența β-amino-alaninei :



În prezența hidroxidului de amoniu sau a hidroxidului de sodiu β-amino-alanina poate contribui la formarea unei noi legături transversale, adiționîndu-se și resturile de acid amino-acrilic :



14.2.2. RETICULĂRI PRIN PARTICIPAREA MOLECULELOR ANORGANICE ÎN COMPONENȚA LEGĂTURILOR TRANSVERSALE

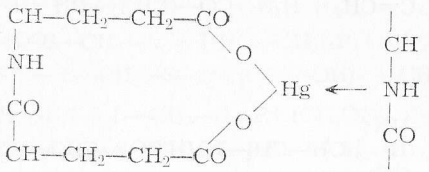
Cea mai generală reprezentare a unei legături transversale în cheratină, în componența căreia participă metale, este următoarea:

$$L—S—Me—S—L$$

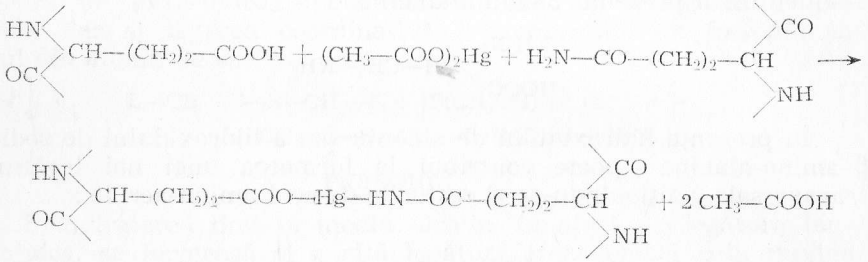
Ca metale participante pot fi : cuprul, bariu, zinc, nichel, cobalt, crom, mercur și altele. Reacția de blocare a grupelor tiolice, formîndu-se punți transversale, merge ușor cu sărurile de mercur, după schema :

$$2L—CH_2—SH + Hg(Ac)_2 \longrightarrow L—CH_2—S—Hg—S—CH_2—L + 2\ HAc$$

Ca sare de mercur se poate folosi acetatul [14.13]. Legarea mercurului în cheratină poate implica participarea și a altor grupe ca grupele carboxilice, aminice, guanidinice. În cazul formării unui compus cu mercur legat de grupele carboxilice, reticularea poate să apară prin stabilirea unei legături coordinative între mercur și grupele peptidice.



Reticularea poate să se producă și prin tratarea lînii cu acetat de mercur, cînd participă o grupare carboxilică și un rest de glutamină [14.14].



Introducerea mercurului în cheratina lînii se poate face și prin tratare cu cianură de mercur, cînd participă la reticulare două grupe tiolice :

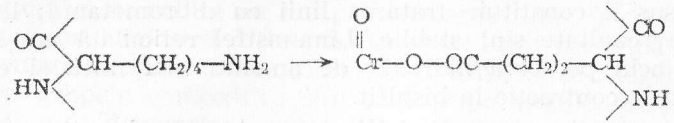
$$L\text{—}CH_2\text{—}SH + Hg(CN)_2 + HS\text{—}CH_2\text{—}L \longrightarrow$$
$$\longrightarrow L\text{—}CH_2\text{—}S\text{—}Hg\text{—}S\text{—}CH_2\text{—}L + 2\,HCN$$

Lîna tratată cu săruri de mercur crește în greutate, își modifică proprietățile elastice, devine mai rezistentă la șifonare și se contractă mai puțin. Prin spălare însă, mercurul se îndepărtează în mod treptat.

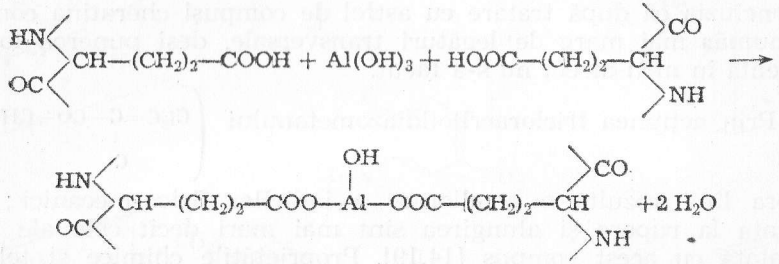
Unele săruri de crom pot forma legături transversale în cheratină. Atomul de crom se leagă covalent la grupare carboxilică și coordinativă cu gruparea aminică :

$$L\text{—}NH_2 \longrightarrow \overset{O}{\overset{\|}{Cr}}\text{—}O\text{—}OC\text{—}L$$

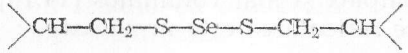
O astfel de legătură transversală stabilă se formează prin participarea unui rest de acid glutamic și alanină :



Unii hidroxizi metalici, cum este hidroxidul de aluminiu, poate reticula cheratina, prin intermediul grupelor carboxilice libere ale acidului glutamic [14.14] :



Aceste reticulări cu hidroxid de aluminiu, nu sînt prea stabile. Holker și Speakman au arătat că reticularea se poate obține și cu ajutorul seleniului. Grupele tiolice, care sînt mai numeroase în lîna redusă, pot reacționa cu bioxidul de seleniu [14.15], formînd o nouă legătură transversală, de forma:



Se cunosc încă multe alte procese de reticulare prin intermediul metalelor, ca de exemplu cu zincul, cadmiul etc.

14.3. RETICULĂRI CU DERIVAȚI HALOGENAȚI

Există multe posibilități de reticulare a cheratinei cu ajutorul derivaților halogenați. În cazul folosirii derivaților dihalogenați și a lînii reduse, mecanismul de reticulare implică participarea a două grupe tiolice, formîndu-se un bistioeter :

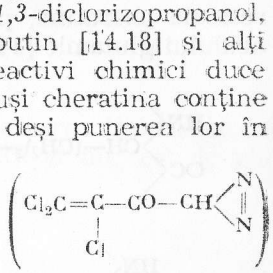
$$2L\text{—}SH + Br\text{—}(CH_2)_n\text{—}Br \longrightarrow L\text{—}S\text{—}(CH_2)_n\text{—}S\text{—}L + 2\,HBr.$$

Afară de cisteină, la o asemenea reacție de reticulare pot participa și grupele aminice, oxidrilice sau chiar carboxilice.

Un exemplu practic de reticulare în conformitate cu schema de mai sus îl constituie tratarea lînii cu dibrometanul; legăturile tioeterice rezultate sînt stabile. Lîna astfel reticulată are solubilitatea în acid peracetic/hidroxid de amoniu mai mică și este mai rezistentă la contracție în bisulfit.

După reacția generală indicată mai sus, cheratina poate fi reticulată cu un număr mare de produși dihalogenați, ca de exemplu : *1,3*-dibrompropan, *1,4*-dibrombutan, *1,3*-diclorizopropanol, *1,3*-dicloracetonă, *1,4*-diclorbuten, *1,4*-diclorbutin [14.18] și alți compuși. Comportarea lînii față de diferiți reactivi chimici duce la concluzia că după tratare cu astfel de compuși cheratina conține un număr mai mare de legături transversale, deși punerea lor în evidență în mod direct nu s-a făcut.

Prin acțiunea tricloracriloildiazometanului



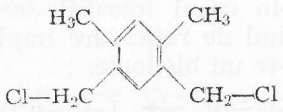
asupra lînii rezultă o ameliorare a indicilor fizico-mecanici ; rezistența la rupere și alungirea sînt mai mari decît cele ale lînii netratată cu acest compus [14.19]. Proprietățile chimice și tehnologice ale lînii tratată sînt diferite de ale lînii crude. Probabil are loc reticularea cheratinei, în al cărui mecanism pot interveni grupele carboxilice, tiolice și fenolice.

Rath a arătat că lîna redusă poate fi reticulată prin tratare cu compuși bifuncționali, din clasa derivaților „onium", cum sînt sărurile duble de sulfoniu, amoniu, fosfoniu. La aceste săruri restul organic este mai complex și mai voluminos [14.16]. Reacția generală după care se petrece reticularea este următoarea :

$$L\text{—}CH_2\text{—}S\text{—}S\text{—}CH_2\text{—}L \xrightarrow{\text{reducere}} 2\,L\text{—}CH_2\text{—}SH$$

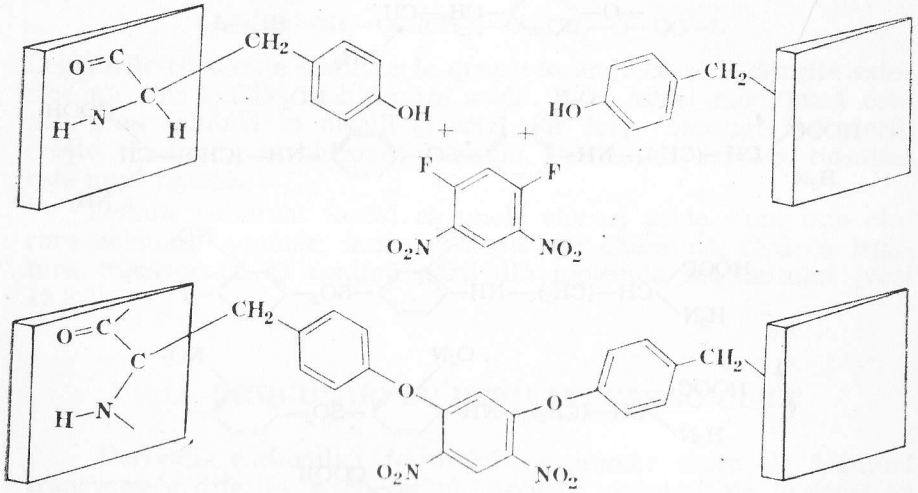
$$L\text{—}CH_2\text{—}SH + Cl\text{—}(R)\text{—}Cl + HS\text{—}CH_2\text{—}L \rightarrow L\text{—}CH_2\text{—}S\text{—}(R)\text{—}CH_2\text{—}L + 2\,HCl$$

Compușii dihalogenați cu nuclee aromatice, cu atomi de halogen în poziție benzilică, sînt mai eficienți în producerea reticulării ; atomii de halogeni din poziția benzilică sînt mai reactivi decît cei legați de catene normale, saturate. Un astfel de compus este *4,6*-bis-(clormetil)-metaxilenul :

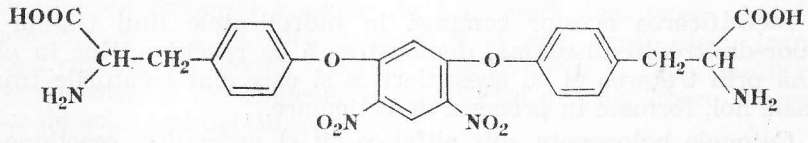


Lîna redusă și tratată cu acest compus din soluție acetonică are solubilitatea redusă în hidroxid de sodiu, în acid clorhidric, iar contracția în fenol este scăzută.

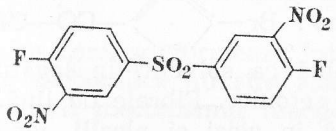
Reticulări deosebite au loc prin tratarea lînii cu compuși fluorurați. În cazul folosirii difluordinitrobenzenului participă la reacția de reticulare grupele tiolice, aminice și carboxilice ; legăturile formate cu grupele carboxilice sînt însă puțin stabile. Zahn și colaboratorii au demonstrat că difluordinitrobenzenul reticulează cheratina, reacționînd cu grupele hidroxilice ale tirozinei [12.5].



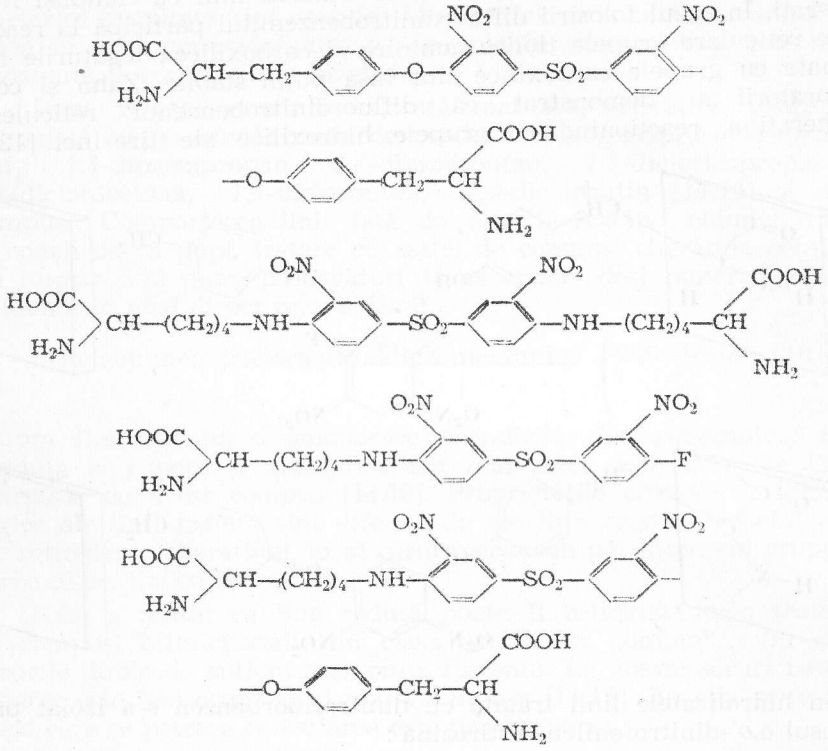
Din hidrolizatele lînii tratată cu dinitrofluorbenzen s-a izolat produsul *o,o'*-dinitrofenilen-bistirozina :



Prin tratarea lînii cu *p,p'*-difluor-*m,m'*-dinitrodifenilsulfona se formează noi legături transversale în cheratină :



Reacția are loc în dioxan apos, la 40—50°, timp de 48 h. Din hidrolizatele lînii astfel tratată s-au identificat următorii produși de condensare cu resturile de lizină și tirozină :



Identificarea acestor compuși în hidrolizatele lînii tratată cu difluor-dinitrodifenilsulfona, demonstrează ce reacții au loc în cheratină prin tratarea ei cu acest derivat și care sînt legăturile transversale noi, formate în procesul de reticulare.

Cetonele halogenate, atît alifatice cît și aromatice, reacționează cu grupele aminice, guanidinice sau tiolice din cheratină, reticulînd-o. Astfel reacționează diclor-acetona ($Cl\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}Cl$) și *p*-brom-bromcetofenona : $Br-C_6H_4-CO-CH_2-Br$. Reacția are loc în dimetilformamidă ca solvent. În legătura transversală nou formată apar grupări cetonice. Fibrele de lînă astfel modificate au solubilitatea mai mică în acizi și alcalii, iar contracția în mediu

apos este redusă. Rezistența la degradarea oxidativă cu hipoclorit este mai mare.

Halogenurile acide bifuncționale pot reticula cheratina. La reacție participă grupele aminice, hidroxilice și tiolice. Se cunosc reticulări determinate de acțiunea clorurilor acide rezultate de la acidul succinic și sebacic. Acțiune de reticulare au și diclorurile unor eteri, cum este diclor-dimetoxi-butandiolul-1,4 : $Cl—CH_2—O—(CH_2)_4—O—CH_2—Cl$. Acest compus poate reticula cheratina reacționînd probabil cu grupele aminice și carboxilice, cînd se formează punți de forma :

$$L—NH—CH_2—O—(CH_2)_4—O—CH_2—O—OC—L$$

Legăturile covalente stabilite la gruparea aminică și legăturile esterice nu sînt stabile la hidroliza acidă. Lîna astfel modificată este mai greu solubilă în alcalii și acizi, iar forța necesară întinderii, crește. Contracția în hidroxid de sodiu, formamidă, fenol și tiosulfat este mult redusă.

Trebuie subliniat faptul că unele cloruri acide, cum este clorura acidului butanoic, induc reticulări în cheratină, fără ca legătura transversală să conțină părți din molecula reactantului (vezi 12.2.3).

14.4. RETICULĂRI CU DERIVAȚI CARBONILICI

Derivații carbonilici formează un număr mare de legături transversale diferite în cheratină. Această varietate de legături se datorește posibilităților multiple ale cheratinei de a reacționa cu grupările carbonilice.

Apariția reacțiilor de reticulare se explică prin proprietatea atomului de oxigen carbonilic de a-și spori densitatea electronică devenind astfel un centru nucleofilic și prin acest efect, întreaga grupă carbonilică devine reactivă. Reactivitatea ei favorizează reacțiile de adiție și de condensare cu diferite grupări libere ale resturilor de acizi aminici din cheratină.

Reacțiile cheratinei cu derivați carbonilici au fost deosebit de mult studiate. Ele prezintă importanță nu numai teoretică ci și practică, încît modificările cheratinei determinate de aldehide sînt în atenția tehnologilor.

Legăturile chimice care se formează între centrele active ale cheratinei și grupele carbonilice nu sînt stabile la hidroliză, încît este dificil de interpretat mecanismul reacției și de precizat locul

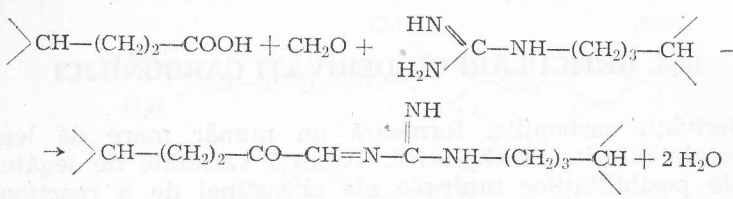
reticulării. Demonstrarea reticulării cheratinei cu acești compuși se sprijină pe rezultate obținute prin metode indirecte. În acest sens se folosește un număr mare de teste chimice și fizico-mecanice, cît și experimentări cu acizii aminici liberi și compuși carbonilici, pentru obținerea de compuși model. Se folosesc ca modele și diferite fracțiuni proteice cunoscute.

14.4.1. RETICULĂRI CU ALDEHIDE

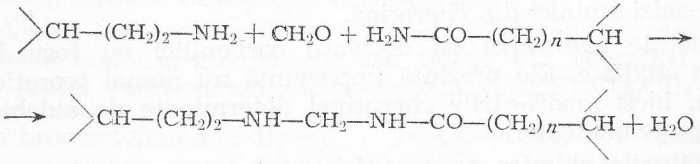
Compusul cel mai important și cel mai reactiv din clasa aldehidelor este aldehida formică. Acțiunii sale asupra lînii i s-a acordat o atenție deosebită, fiind cercetată în multe țări ale lumii. Reacția cheratinei cu aldehida formică este de mare importanță practică.

Există mai multe tipuri de reticulări, determinate de acțiunea aldehidei formice [14.14], cînd se introduc punți metilenice în cheratină.

Middlebrook a studiat acțiunea aldehidei formice asupra unor proteine în mediu acid (*p*H = 1) și a tras concluzia că reticularea se produce între grupele carboxilice ale acidului glutamic și arginină :

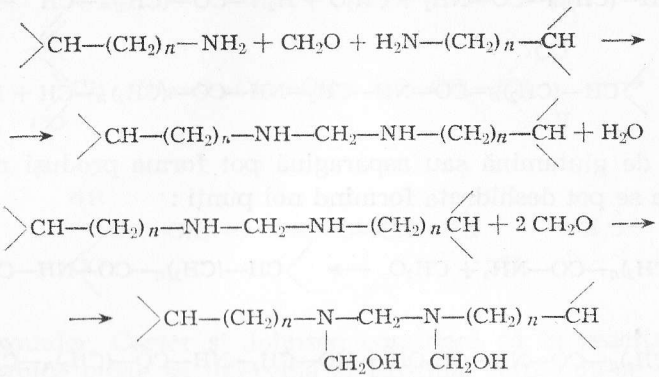


Fraenkel-Conrat, Cooper și Olcott [14.21] au arătat că în soluții ușor acide (cu *p*H-ul cuprins între 3,5 și 6,8) aldehida formică poate forma legături transversale condensîndu-se cu grupele aminice și amidice din asparagină sau glutamină :

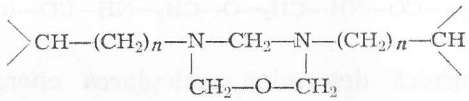


La această reacție pot participa și grupele aminice ale guanidinei. Dacă reticularea are loc numai cu grupe aminice libere, reacția

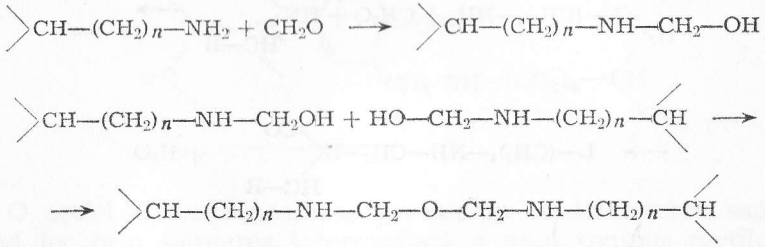
aldehidei formice poate continua cu hidrogenul grupării aminice secundare formată și rezultă compuși metilolici :



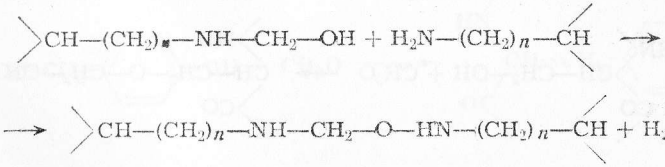
Prin eliminarea apei între grupele metilolice se formează un ciclu:



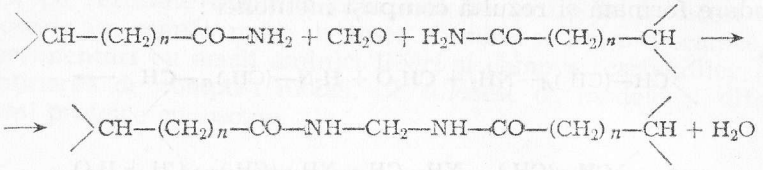
Reticularea cu aldehidă formică se poate produce și prin deshidratarea a două grupe metilolice, formate la grupele aminice :



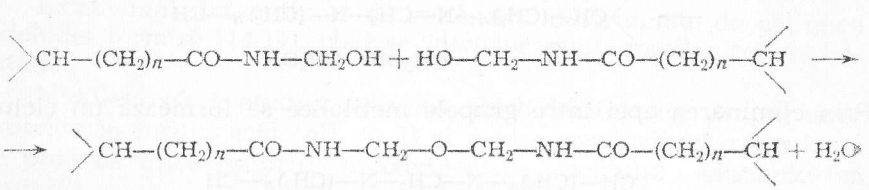
Este posibil ca gruparea metilolică formată să elimine apă cu o altă grupare aminică:



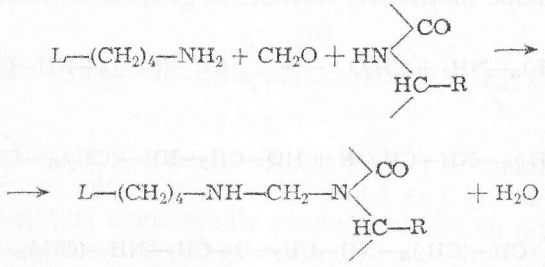
Gruparea metilenică poate să apară și între două grupe amidice :



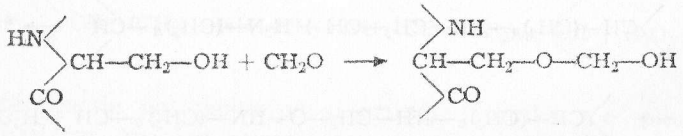
Resturile de glutamină sau asparagină pot forma produși metiolici, iar aceștia se pot deshidrata formînd noi punți :



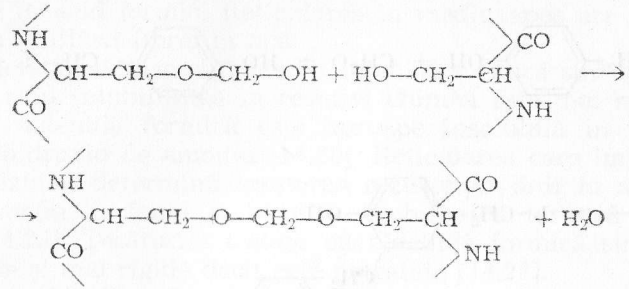
Aldehida formică determină reticularea cheratinei și prin reacția dintre gruparea aminică a lizinei și gruparea peptidică :



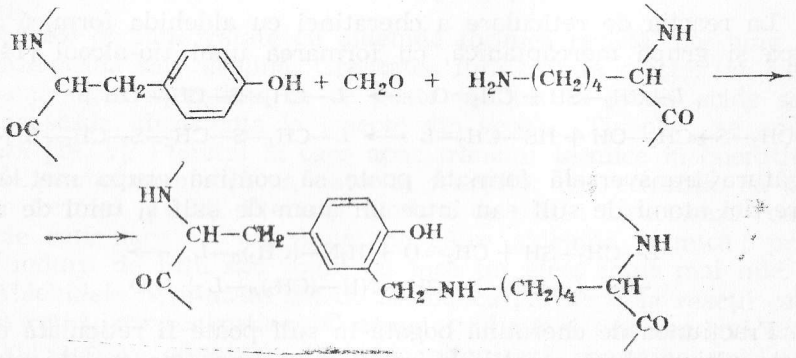
După părerea mai multor cercetători grupele hidroxilice ale serinei și treoninei pot reacționa cu aldehida formică după o reacție de semiacetalizare :



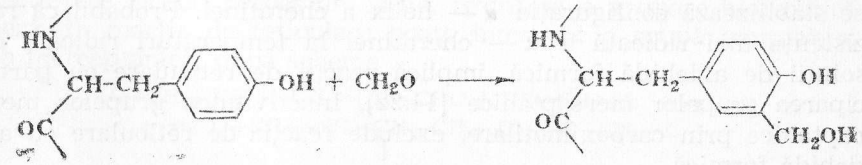
Semiacetalul format, printr-o reacție de eliminare a apei, cu o altă grupă alcoolică din serină sau treonină, duce la apariția unei noi legături transversale :



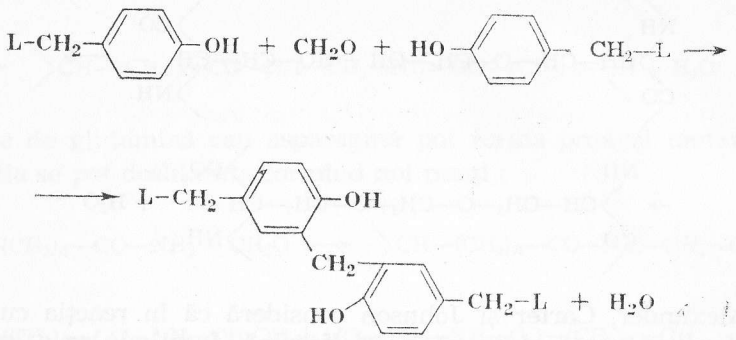
Alexander, Carter și Johnson consideră că în reacția cu aldehida formică poate să intervină și tirozină, formîndu-se o legătură transversală cu tirozina, după mecanismul [12.29] :



O astfel de condensare se petrece în mediu neutru sau acid avînd loc prin formarea intermediară a unui compus metilolic al tirozinei :



Inițial apare aceeași reacție ca și în cazul formării saligeninei din fenol și aldehidă formică. Este posibil să reacționeze două nuclee de tirozină, unindu-se printr-o grupare metilenică :



Afară de fenol, la reacția de reticulare pot participa și nucleele de imidazol sau indol [14.27].

La reacția de reticulare a cheratinei cu aldehida formică participă și grupa mercaptanică, cu formarea unui tio-alcool [14.22].

$$L—CH_2—SH + CH_2=O \longrightarrow L—CH_2—S—CH_2—OH$$

$$L—CH_2—S—CH_2—OH + HS—CH_2—L \longrightarrow L—CH_2—S—CH_2—S—CH_2—L + H_2O$$

Legătura transversală formată poate să conțină grupa metilenică între doi atomi de sulf sau între un atom de sulf și unul de azot.

$$L—CH_2—SH + CH_2=O + H_2N—(CH_2)_n—L \longrightarrow$$
$$\longrightarrow L—CH_2—S—CH_2—NH—(CH_2)_n—L + H_2O$$

Fracțiunea de cheratină bogată în sulf poate fi reticulată după aceste ultime două reacții. În cazul cînd lîna este tratată cu un agent reducător, posibilitatea participării grupelor mercaptanice la reacția cu aldehida formică este sporită. Dacă aldehida formică este prezentă în timpul reacției de reducere, concomitent cu transformarea legăturii disulfurice în grupe tiolice, are loc și reticularea prin punți —S—CH_2—S—. Prin formarea legăturii metilen-ditiol se stabilizează configurația α — helix a cheratinei. Probabil că rezistența mai ridicată a α — cheratinei la temperaturi ridicate în soluții de aldehidă formică, implică reacții de reticulare cu participarea grupelor mercaptanice [14.22]. Inactivitatea grupelor mercaptanice prin carboximetilare, exclude reacția de reticulare cu aldehidă formică.

Lîna poate fi reticulată cu aldehidă formică gazoasă ; cele mai multe reacții însă au loc în mediu apos, cînd fibra este umflată. Lîna reticulată cu aldehidă formică gazoasă, se umflă mai puțin în apă sau în acid formic. Reticularea în mediu apos are efect mai mic asupra umflării fibrei în apă.

Proprietățile lînii modificate cu aldehidă formică sînt schimbate. În primul rînd solubilitatea în reactivi chimici este mai mică. Lîna tratată cu aldehidă formică este aproape insolubilă în acid performic — hidroxid de amoniu [14.20]. Reticularea care implică participarea lizinei, determină creșterea rezistenței lînii la alcalii, reduce contracția în fenol și bisulfit. Stabilitatea termică este mai ridicată [14.23]. Țesăturile tratate cu aldehidă formică sînt oricum mai întărite și mai rigide decît cele netratate [14.28].

Reacția aldehidei formice cu cheratine este favorizată de regiunile amorfe ale fibrei, deoarece procentul de lizină, tirozină, acizi aspartic și glutamic, este mai mare în aceste zone. Avînd în vedere faptul că aldehida formică are molecula mică, nu poate fi complet exclusă reacția de reticulare din regiunile microfibrilare [14.24].

Fibrele de lînă tratate cu aldehidă formică rezistă mai bine la hidroliza acidă sau alcalină. Greutatea lînii tratată crește, iar cantitatea de azot cheratinic ce se poate labiliza în medii acide sau alcaline scade. Rezistența la insecte din specia „Tineola", se ameliorează [14.25]. Punctul la care apar tranziții termice în cheratină este de asemenea modificat, datorită reacțiilor de reticulare cu aldehida formică [14.26]. Prezența clorurii de calciu favorizează reacțiile de reticulare ale cheratinei de către aldehida formică ; prezența iodurii de litiu sau sodiu au însă un efect mult mai mic.

Aldehidele nesaturate pot de asemenea participa la reacții care duc la reticularea cheratinei. Cea mai studiată și mai reactivă este aldehida acrilică. Această aldehidă reticulează cheratina prin intermediul grupelor tiolice :

$$L—CH_2—SH + CH_2=CH—CHO + HS—CH_2—L \longrightarrow$$
$$\longrightarrow L—CH_2—S—CH_2—CH_2—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}—S—CH_2—L$$

Practic are loc un proces de adiție, rezultînd o grupare hidroxilică liberă. În reacția de reticulare poate interveni o grupă aminică și una mercaptanică, după schema :

$$L—CH_2—NH_2 + CH_2=CH—CHO + HS—CH_2—L \longrightarrow$$
$$\longrightarrow L—CH_2—NH—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}—CH_2—CH_2—S—CH_2—L$$

În cazul cînd la procesul de reticulare participă două grupe aminice libere, are loc pe lîngă o reacție de adiție și eliminarea unei molecule de apă, formîndu-se o legătură azometinică :

$$L{-}NH_2 + CH_2{=}CH{-}CH{=}O + H_2N{-}L \longrightarrow$$
$$\longrightarrow L{-}NH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}N{-}L + H_2O$$

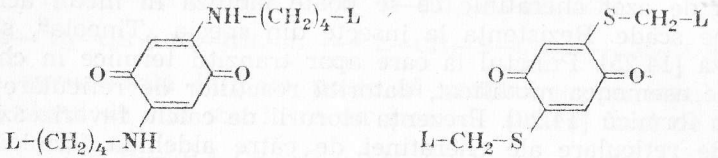
Lîna tratată cu acroleină are contracția mai mică în bromură de litiu, iar solubilitatea în alcalii scade.

Ca reactant de reticulare din seria aldehidelor nesaturate face parte și α-metil-acrilaldehida ; $CH_2{=}C(CH_3){-}CHO$

Gradul de reticulare realizat cu aldehidele nesaturate nu este prea ridicat.

14.4.2. RETICULĂRI CU CHINONE

Benzochinona este reprezentantul din seria chinonelor, mai des folosit ca reactiv de reticulare. La reacția de reticulare participă lizina și cisteina, rezultînd punți transversale care includ nucleul de *p*-benzochinonă :



Probabil că în afară de reacția de reticulare, benzochinona se leagă și prin alte reacții de cheratină. Această concluzie se bazează pe constatarea că greutatea lînii tratată cu benzochinonă este mult mai mare decît rezultă din considerații teoretice, privind reticularea.

La reacția de reticulare pot participa și grupele amidice, resturile de tirozină și de triptofan.

Reacția de reticulare cu benzochinona decurge cu preferință în regiunile microfibrilare ale fibrei de lînă [14.29], în timp ce aldehida formică reticulează proteinele din matrice și din zona fibrilară.

Prin tratare cu benzochinonă se modifică proprietățile elastice ale fibrei ; fibrele devin mai rigide [14.30]. Țesăturile de lînă tratată cu benzochinonă au o mai bună rezistență la abraziune ; tușeul

rămîne neschimbat. Solubilitatea în acizi și alcalii scade ; de asemenea contracția lînii tratată cu benzochinonă este mai mică.

Modificările proprietăților mecanice ale fibrei de lînă supusă influenței benzochinonei, duc la concluzia că cheratina a fost reticulată.

În literatură apar unele contradicții privind regiunile fibrei în care se petrece reacția cu benzochinona [14.36], dar toate datele arată că acest produs reticulează cheratina lînii.

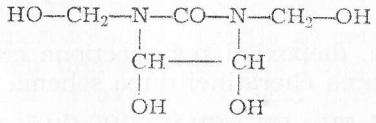
14.5. RETICULĂRI CU ALTE GRUPE DE SUBSTANȚE

Compușii metilolici se folosesc des ca reactivi de reticulare a cheratinei. Acești compuși se obțin ușor, prin condensarea diferitor compuși cu azot și aldehidă formică. Prin condensarea ureei cu aldehida formică se obține monometilol și dimetilol-uree :

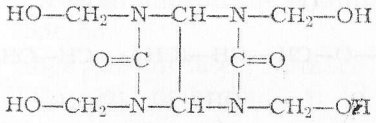
$$H_2N{-}CO{-}NH_2 + CH_2O \longrightarrow H_2N{-}CO{-}NH{-}CH_2{-}OH$$
$$HO{-}CH_2{-}NH{-}CO{-}NH_2 + CH_2O \longrightarrow HO{-}CH_2{-}NH{-}CO{-}NH{-}CH_2{-}OH$$

Dimetilol ureea este un compus care se folosește în procesele de stabilizare a fibrei de lînă [14.32], mai ales după procesul de fixare. Rezultatele solubilității în acid performic/amoniac indică apariția reticulării în lîna tratată cu dimetilol-uree. Reticularea are loc in primele minute de tratare. Această reticulare împiedică interschimbul tiol-disulfură. Dimetilol ureea reacționează cu resturile de lizină, tirozină și cisteină.

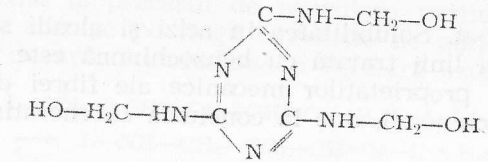
Se cunosc și alți compuși metilolici care au proprietatea de a reticula cheratina, ca de exemplu : dimetilol-dihidroxietilen-ureea *(I)*, tetrametilolacetilen-diureea *(II)*, produs cunoscut sub numele de Kaurit 140, produsul trimetilolic al melaminei *(III)* și alții [14.34] :



(I)



(II)

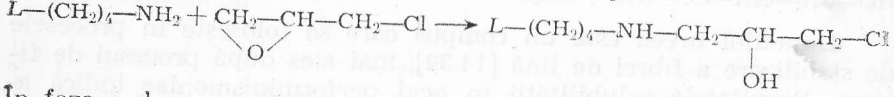


(III)

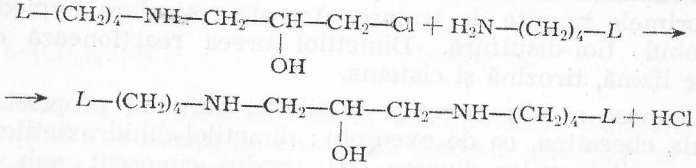
Lîna tratată cu astfel de compuși metilolici are o rezistență mai bună la contracție, solubilitatea în alcalii și în uree-bisulfit este mai redusă, rezistența fibrei crește, iar contracția în fenol scade. Umflarea în apă, alcool și acid formic este diferită.

În timpul reacțiilor ce se petrec între compușii metilolici și cheratină, au loc și procese de descompunere, cu eliberarea moleculei de aldehidă formică. Aceasta poate reacționa cu cheratina, dacă mediul de reacție este favorabil.

Epoxizii sînt substanțe reactive care pot reticula cheratina, reacționînd cu grupările aminice sau carboxilice libere. Epiclorhidrina, avînd un ciclu etilen-oxidic care are tensiune internă, se consideră un reactiv bifuncțional. Reticularea cheratinei are loc prin participarea grupelor aminice ale lizinei [14.33] :

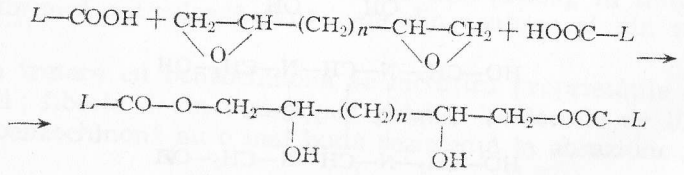


În faza a doua a reacției are loc eliminarea acidului clorhidric :

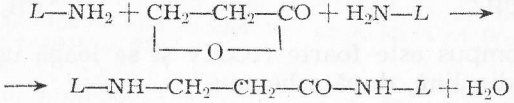


Fibrele de lînă tratate cu epiclorhidrină au contracția mai redusă în fenol, bisulfit și acid peracetic. Solubilitatea în acid peracetic/hidroxid de amoniu scade mult în comparație cu solubilitatea lînii netratată.

După Speakman, diepoxizii pot reacționa cu grupele carboxilice, avînd loc reticularea cheratinei după schema :

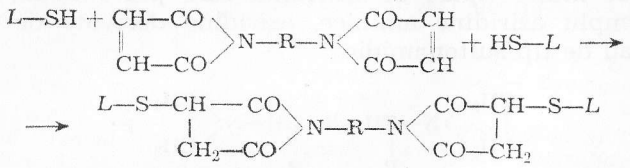


Lactonele cu molecule mici, ca β-propion-lactona, poate reticula cheratina din soluție de tetraclorură de carbon, în prezență de alcooli și apă (4—8%), drept catalizator. În reacție participă grupele aminice :

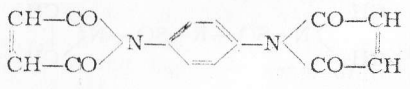


Lactonele pot reacționa și cu alte grupe din cheratină ca grupele hidroxilice, carboxilice, amidice sau iminice.

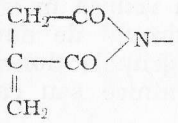
Diimidele acidului maleic au proprietatea de a reticula cheratina [14.35]. La reacția de reticulare participă grupele mercaptanice:



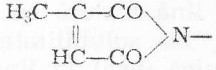
Un exemplu de astfel de imide îl constituie fenilen-dimaleiimida *(IV)*, sau derivați de amidă itaconică *(V)* și citaconică *(VI)* :



(IV)



(V)

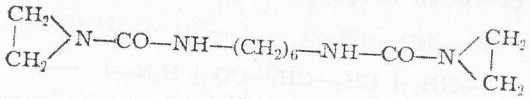


(VI)

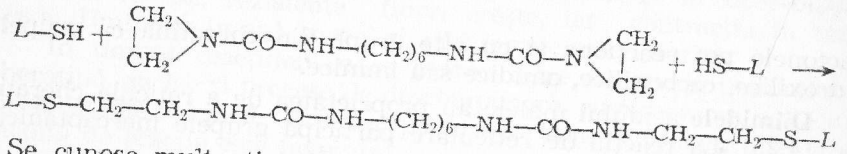
Acești compuși se prepară ușor și reacționează printr-un proces de adiție cu gruparea mercaptanică ; reacția se petrece cu viteză foarte mare. Lîna tratată cu diimide este mai puțin solubilă în acizi și alcalii, este rezistentă la oxidare cu acid peracetic, iar contracția în bisulfit este redusă. Rolul cisteinei în procesul de reticulare s-a dovedit prin identificarea în hidrolizatele lînii tratată, a unui derivat de succinil — cisteină.

Aziridinele, pe lîngă posibilitatea formării de polimeri pe suprafața fibrei de lînă, pot determina și reacții de reticulare.

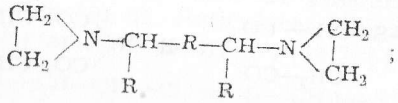
Aceste reacții au loc cu derivații bifuncționali, ca de exemplu hexametilen-dietilen-ureea :

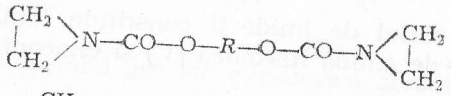


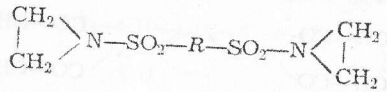
Un astfel de compus este foarte reactiv și se leagă ușor de centrele nucleofilice din lînă, după schema :



Se cunosc multe tipuri de aziridină care pot reticula cheratina ca de exemplu aziridine aminice, aziridine derivate de la acidul carbonic sau de tip sulfonamidic :







Fibrele de lînă tratată cu aziridine au contracția redusă în soluții de bisulfit, iar solubilitatea în acid peracetic/hidroxid de amoniu este mai mică decît la lîna netratată. Afară de grupele tiolice, la reacția de reticulare pot participa și grupele aminice sau carboxilice.

Coloranții reactivi de tip **„Procione"** și **„Cibacrone"** se folosesc pentru vopsirea lînii. S-a constatat că în cazul folosirii coloranților reactivi cu cel puțin două funcții reactive, solubilitatea lînii în uree-bisulfit scade [14.36]. În cazul cînd molecula colorantului reactiv posedă o singură grupare reactivă, scăderea solubilității lînii în uree-bisulfit nu are loc. Aceste observații duc la concluzia că prin folosirea coloranților reactivi bi- sau polifuncționali, cheratina se reticulează. La reacția de formare a legăturii transversale pot participa resturile de lizină, arginină, histidină, triptofan sau cisteină.